
54
M501 ✓ №2



# VIII

МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД
ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ
ХИМИИ

# Секция органической химии и технологии

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

905233

905233

54
M501

*VIII Менделеевский съезд*
*по общей и прикладной химии*

*Рефераты докладов*
*и сообщений*
№ 2

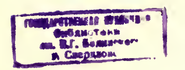
# СЕКЦИЯ
# ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
# И ТЕХНОЛОГИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
*Москва • 1959*

СОУНБ
им. В. Г. Белинского
Обменный фонд

Ответственный редактор
академик *Б. А. КАЗАНСКИЙ*

Ф 905233



# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

**И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, А. И. Леонова**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

Исследовалось частичное присоединение водорода в жидкой фазе к диену с изолированными двойными связями — диаллилу (гексадиену-1,5) в присутствии платины и палладия. Оказалось, что при присоединении 0,5 моля водорода к диаллилу в присутствии платины наряду с непрореагировавшим диеном в продуктах реакции содержится гексен-1 и некоторое количество н-гексана:

$$C=C-C-C-C=C \xrightarrow{Pt} \begin{cases} C=C-C-C-C-C \\ C-C-C-C-C-C \end{cases}$$

В присутствии палладия смесь продуктов гидрирования не содержала предельного углеводорода, но, кроме исходного диаллила и гексена-1, в ней были обнаружены гексен-2 и гексадиен-1,4, который образовался путем перемещения одной двойной связи диаллила:

$$C=C-C-C-C=C \xrightarrow{Pd} \begin{cases} C=C-C-C=C-C \\ C=C-C-C-C-C+C-C-C-C=C-C \end{cases}$$

Возможный продукт изомеризации диаллила — дипропенил (гексадиен-2,4), который мог бы образоваться в результате перемещения обеих двойных связей диаллила, в продуктах реакции найден не был.

Полученные результаты указывают на то, что порядок присоединения водорода к двунепредельным соединениям зависит не только от их строения, но и от природы катализатора, и что в процессе гидрирования строение диенов может меняться.

# О ПРЕИМУЩЕСТВЕННОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ В ПЯТИЧЛЕННОМ КОЛЬЦЕ ПО СРАВНЕНИЮ С ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ В АЛИФАТИЧЕСКОЙ ЦЕПИ

**В. И. Станко, А. Ф. Платэ**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Изучено гидрирование 1,2-ди ($\Delta^2$-циклопентенил) ацетилена (I).

При гидрировании 1,2-ди ($\Delta^2$-циклопентенил (ацетилена на Pd-черни, после присоединения 25% теоретически необходимого водорода, образуется 1,2-ди($\Delta^2$-циклопентенил) этилен (II) — соединение, в котором имеются три изолированные двузамещенные двойные связи. Две из них находятся в пятичленных кольцах, а одна двойная связь расположена в алифатической цепочке:

$$-C\equiv C- \; (I) \xrightarrow[Pd]{25\%\ H_2} -CH{=}CH- \; (II)$$

Таким образом, до тех пор пока в молекуле имеется тройная связь, изомеризующее действие Pd не проявляется вследствие преимущественной адсорбции молекулы на катализаторе по связи $C\equiv C$.

При более глубоком гидрировании 1,2-ди ($\Delta^2$-циклопентенил) ацетилена на Pd-черни, после присоединения 75% необходимого по теории водорода, в результате изомеризующего действия Pd образуется смесь продуктов, основным компонентом которой является 1-($\Delta^1$-циклопентенил)-2-циклопентилэтан (IV).

$$-C\equiv C- \xrightarrow[Pd]{75\%\ H_2} \begin{cases} -CH{=}CH- & \text{III} \\ -CH_2-CH_2- & \text{IV} \\ -CH_2-CH_2- & \text{V (следы)} \end{cases}$$

Если присоединять 75% теоретически необходимого водорода к 1,2-ди($\Delta^2$-циклопентенил)ацетилену (I) в присутствии платиновой черни, то сначала происходит присоединение двух атомов водорода к тройной связи, а потом водород преимущественно присоединяется к двойным связям в пятичленных кольцах, в результате чего получается, в основном, соединение с одной двойной связью в открытой цепи — 1,2-дициклопентил-этилен (III):

$$\text{C}_5\text{H}_7{-}\text{C}{\equiv}\text{C}{-}\text{C}_5\text{H}_7\ (\text{I}) \xrightarrow[\text{Pt}]{\text{H}_2} \text{C}_5\text{H}_7{-}\text{CH}{=}\text{CH}{-}\text{C}_5\text{H}_7\ (\text{II}) \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_9{-}\text{CH}{=}\text{CH}{-}\text{C}_5\text{H}_9\ (\text{III})$$

Преимущественное присоединение водорода в присутствии Pt-черни к двойной связи в пятичленном кольце по сравнению с двойной связью в открытой цепи (при одной и той же степени замещения) было подтверждено при частичной (на 50%) гидрогенизации эквимолекулярной смеси октена-2 и 3-метилциклопентена-1. После присоединения 50% необходимого по теории водорода к эквимолекулярной смеси октена-2 и 3-метилциклопентена-1, второй углеводород прогидрировался на 75%, а первый только на 22—24%:

$$\left.\begin{matrix}\text{C}_5\text{H}_7{-}\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3{-}\text{CH}{=}\text{CH}{-}\text{C}_5\text{H}_{11}\end{matrix}\right\} \xrightarrow[\text{Pt}]{50\%\ \text{H}_2} \left\{\begin{matrix}\underset{25\%}{\text{C}_5\text{H}_7{-}\text{CH}_3} + \underset{75\%}{\text{C}_5\text{H}_9{-}\text{CH}_3} \\ \underset{75\%}{\text{CH}_3{-}\text{CH}{=}\text{CH}{-}\text{C}_5\text{H}_{11}} + \underset{22-24\%}{\text{H}{-}\text{C}_8\text{H}_{18}}\end{matrix}\right.$$

Таким образом, в присутствии платиновой черни происходит преимущественное гидрирование двойной связи, находящейся в пятичленном цикле, по сравнению с двойной связью в алифатической цепочке при одинаковой степени их замещения. По видимому, это объясняется предпочтительной адсорбцией молекулы на катализаторе по связи C=C, находящейся в цикле.

# О ВЛИЯНИИ ЭНЕРГИИ СТАБИЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ НА КИНЕТИКУ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ РОДИЯ

**А. А. Баландин, М. Л. Хидекель, В. В. Патрикеев**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Изучена кинетика гидрогенизации в жидкой фазе с потенциометрическим контролем в присутствии высокоактивного регенерирующегося родиевого катализатора (0,8—2,5% на активированной окиси алюминия), методика приготовления которого была нами разработана.

Гидрогенизация соединений, обладающих значительной энергией стабилизации Δ. Соединения, обладающие примерно равными Δ (пиридин, бензол, пиррол), гидрируются с близкими скоростями, в то время как фуран, имеющий меньшую величину энергии стабилизации, гидрируется с большей скоростью. Введение алкильных заместителей в кольцо снижает скорость гидрирования. Еще большее замедляющее влияние оказывает введение карбоксильной группы (бензойная, пиколиновая, никотиновая, изоникотиновая, пирослизевая кислоты). Еще медленнее идет гидрирование дифенила и α, α′-дипиридила, однако введение карбоэтоксигруппы вместо карбоксильной несколько увеличивает скорость реакции.

При гидрировании α,α′-дифенил-β-пикрилгидразила — свободного радикала, обладающего значительной энергией стабилизации, оказалось, что гидрирование идет последовательно: сначала реагирует радикал, а затем гидрируется образовавшееся полинитросоединение. Радикал реагирует со скоростью, близкой к скорости гидрирования бензола.

Изучалось гидрирование некоторых ароматических систем: ферроцена, циклопентадиенилталлия, пиридинийциклопентадиенилида, N-бензилпиридиния-γ-циклопентадиенилида и др. Найдено, что ферроцен гидрируется очень медленно и катали-

затор быстро теряет активность. Особый интерес представляет гидрогенизация пиридинийциклопентадиенилида в спиртовой и в уксуснокислой средах. Известно, что в спиртовом растворе это соединение обладает ароматическим характером, а в уксуснокислой среде происходит локализация двойных связей циклопентадиенового кольца.

При потере ароматического характера константа скорости каталитического гидрирования резко увеличивается.

Гидрогенизация ароматических соединений и близких к ним по молекулярному весу и геометрическому строению неароматических соединений. Бензол гидрируется много медленнее, чем циклогексадиен-1,3. Константа скорости гидрирования дигидрофурана-3,4 больше константы скорости гидрирования фурана, циклопентена — несколько больше, чем циклопентадиена. Фуран и олефиновые соединения, сильно сдвигающие потенциал катализатора в катодную сторону и обладающие значительно большей величиной адсорбции по сравнению с бензолом, гидрируются с различными скоростями в зависимости от количества водорода на поверхности катализатора. Изменение поверхностных концентраций водорода и гидрируемого вещества приводит к тому, что скорость реакции проходит через максимум.

Гидрогенизация соединений, обладающих энергией сопряжения, и соответствующих соединений, не имеющих энергии сопряжения. При 15° циклогексадиен-1,3 гидрируется несколько медленнее, а при повышенных температурах — быстрее, чем циклогексадиен-1,4. Константа скорости гидрирования дифенила меньше, чем константа скорости гидрирования дифенилметана, не имеющего сопряжения между кольцами. Бензойная и фенилуксусная кислоты гидрируются с близкими скоростями (величины $\Delta$ почти равны). Гидрирование цис- и транс-изоэвгенолов и эвгенола показало, что с наибольшей скоростью гидрируется эвгенол, с меньшей цис-изоэвгенол. Транс-изоэвгенол обладает самой низкой константой скорости. Фенилциклопропан гидрируется с поглощением четырех молей водорода, в то время как этилциклопропан практически не гидрируется, очевидно за счет более сильного электронодонорного влияния фенильной группы.

Последовательность гидрирования групп (связей) в соединениях, в которых отсутствует взаимное влияние между этими группами, определяется энергетической стабильностью групп (связей); равноценные группы гидрируются одновременно; группы, обладающие меньшей энергией стабилизации, гидрируются в первую очередь в согласии с мультиплетной теорией.

Однако изучение направления гидрогенизации в смесях (бензол и пиридин, бензол и пиррол, бензол и фуран, бензол и стирол, бензол и циклопентадиен, циклопентадиен и циклопентен, дифенилпикрилгидразил и дифенилпикрилгидразин, циклогексадиен-1,3 и циклогексен) показывает, что в ряде случаев ожидаемая последовательность может быть нарушена из-за сложных адсорбционных взаимоотношений во время реакции.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ЦИНКОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

**В. И. Горшков, Л. Х. Фрейдлин**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Исследовано восстановление коричного альдегида, 1,3-диметил-1-циклопентенона-5 и 2-метил-2-гептенона-6 на цинковых катализаторах, полученных выщелачиванием сплавов Zn—Al и Zn—Cu—Al.

Показано, что в первых двух соединениях при температурах ниже 70—80° избирательно восстанавливаются карбонильные группы, непредельные связи С=С их не гидрируются:

$$\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{(цикл)}}\text{C=O} \xrightarrow[\text{Zn}]{+\text{H}_2} \text{CH}_3\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{(цикл)}}\text{C—OH}$$

При повышении температуры содержание этиленовой связи в катализате также начинает убывать. Есть основание считать, что в этих условиях двойная связь С=С восстанавливается не непосредственно, а через промежуточное образование предельного кетона (альдегида):

$$\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{(цикл)}}\text{C—OH} \xrightarrow[\text{Zn}]{} \text{CH}_3\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{(цикл)}}\text{C=O}$$

Избирательность действия катализатора сохраняется также под давлением в 50 атм. Цинк-медный катализатор обладает

такой же селективностью, как и цинковый. При гидрировании 2-метил-2-гептенона-6 на этих катализаторах при атмосферном давлении в первую очередь и со значительно большей скоростью гидрируется связь C=C:

$$(CH_3)_2-C=CH\cdot CH_2-CH_2\cdot CO-CH_3+\xrightarrow[Zn]{H_2}(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCH_3$$

Резкое отличие в поведении этих соединений, по-видимому, обусловлено наличием системы сопряженных связей C=C и C=O в первых двух из них и ее отсутствием в третьем. Это позволяет предположить, что в процессе восстановления альдегиды и кетоны ориентируются к поверхности цинка своей карбонильной группой таким образом, что сопряженная с ней этиленовая группа не может активироваться на катализаторе. Аналогично ориентируются и образующиеся непредельные спирты. Наоборот, изолированная этиленовая группа, удаленная от карбонильной, адсорбируется на катализаторе сильнее, чем карбонильная, и гидрируется первой.

---

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

**В. П. Шмонина, Д. В. Сокольский**

*(Казахский гос. университет им. С. М. Кирова, Алма-Ата)*

Ni-скелетный, Pt- и Pd-катализаторы, несмотря на аналогичное электронное строение, одинаковую структуру и близкие параметры кристаллической решетки, обладают специфическими особенностями, которые обусловливают различие в механизме восстановления нитробензола и других ароматических нитропроизводных. Такой специфической особенностью в данном случае, по-видимому, является скорость воспроизводства активного водорода. Это следует из кинетических и потенциометрических кривых восстановления. Восстановление нитробензола на Ni лимитируется активацией водорода. Наличие излома на кинетической кривой свидетельствует о ступенчатом протекании процесса. На Pt и Pd реакция протекает по нулевому порядку. Промежуточные продукты восстановления не обнаружены.

Для изучения влияния заместителей на кинетику и механизм каталитического восстановления нитрогруппы восстановлению подвергались изомерные нитроанилины, нитрофенолы, нитроэтилбензолы, нитробензойные кислоты и нитробензальдегиды. Выяснено, что природа введенной группы сама по себе не всегда предопределяет тот эффект, который она окажет на скорость гетерогенной каталитической реакции. Характер влияния заместителя зависит от ряда факторов и, в первую очередь, от природы катализатора. Так, например, на Ni изомерные нитроанилины восстанавливаются быстрее, чем нитробензол, тогда как на платине введение той же аминогруппы замедляет реакцию. На Ni группа CHO настолько замедляет восстановление, что поглощения водорода из газовой фазы практически не происходит; на Pd та же группа вызывает лишь небольшое замедление реакции, а на Pt все нитробензальдегиды восстанавливаются быстрее, чем сам нитробензол.

Потенциометрическое изучение катализатора в совокупности с кинетическими данными показало, что введение группы атомов в молекулу, помимо влияния на ее реакционную способность, отражается и на ее адсорбции. Это приводит к изменению количественного соотношения реагирующих компонентов на поверхности катализатора, что в свою очередь ведет к изменению скорости, а в некоторых случаях и механизма реакции. На Ni, особенно в щелочной среде, стадией, лимитирующей восстановление нитробензола, является активация водорода. Поэтому введение заместителей, снижающих адсорбцию нитросоединения (—$NH_2$, —OH и —$C_2H_5$) и тем самым увеличивающих концентрацию водорода на поверхности катализатора, приводит к ускорению реакции, а заместители, повышающие адсорбцию нитросоединения (—COONa и —CHO), замедляют или совсем останавливают реакцию.

На Pt реакция лимитируется активацией другого компонента — нитробензола. Вследствие этого заместители, одинаково влияющие на адсорбцию нитросоединения на Ni и Pt при восстановлении на Pt, оказывают на скорость реакции диаметрально противоположное действие, чем в случае Ni.

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ИЗОПЕНТЕНОВ В ИЗОПРЕН

**А. П. Щеглова, А. А. Баландин, О. К. Богданова**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Изучалась дегидрогенизация изопентенов над окисным катализатором при разбавлении парами воды в отношении 1 : 2,5—3.

Опыты проводились проточным методом с изоамиленами (смесь изомеров, т. кип. 21—37°), полученными путем дегидратации изоамилового спирта над окисью алюминия. Была исследована зависимость выходов изопрена от температуры, скорости пропускания и степени разбавления парами воды. При температуре 540—560° и скорости пропускания 3500—4500 *мл/л · час* выходы изопрена составляют 18,4—23% на пропущенные изопентены; при 580—620° и скорости пропускания изопентенов 5000—8000 *мл/л · час* выходы изопрена составляют 27—36,4% на пропущенные и 88—92% на разложенные изопентены. Таким образом, с повышением температуры максимум выходов изопрена сдвигается в сторону больших скоростей подачи, так как термическое разложение изопрена значительно возрастает с повышением температуры.

Опыты по дегидрогенизации изопентан-изопентеновых смесей проводились в аналогичных условиях. Для опытов применялись смеси состава: $C_5H_{12}$—55% и $C_5H_{10}$—45%. При температуре 580—620° и скорости пропускания 5000—6800 *мл/л · час* выходы изопрена на пропущенную смесь составляют 12,6—19 и 89—92% на прореагировавшую смесь. Как было найдено, при дегидрировании смесей изопрен получается из изопентенов, а изопентан в этих условиях разлагается всего на 2—4%. При расчете выходов изопрена на изопентены, содержащиеся в смеси, выходы составляют 26% при 580° и 38,4% при 620°.

Изучалась также кинетика дегидрогенизации изопентенов в изопрен. Скорость реакции подчиняется уравнению лэнгмюровского типа. Определены относительные адсорбционные коэф-

фициенты продуктов реакции — водорода и изопрена. При температуре 560° адсорбционные коэффициенты изопентена, водорода и изопрена относятся, как 1 : 0,8 : 3,55. С повышением температуры величина относительного адсорбционного коэффициента изопрена уменьшается.

---

# СОВМЕСТНАЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННОЙ ФРАКЦИИ Н-БУТАНА НА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Л. А. Бувалкина, Д. В. Сокольский

*(Казахский гос. университет им. С. М. Кирова, Алма-Ата)*

Изучена способность ряда окисных и кислотных катализаторов проводить совместно реакции дегидрогенизации и изомеризации н. бутана.

В качестве катализаторов дегидроизомеризации н. бутана исследованы $Cr_2O_3/Al_2O_3$, отработанный в промышленных условиях алюмосиликатный катализатор крекинга, $Cr_2O_3$ на отработанном алюмосиликате, $H_3PO_4$ на отработанном алюмосиликате, $H_3PO_4$ на силикагеле и $Cr_2O_3$ на силикагеле. Опыты проводились на установке проточного типа при температурах от 500 до 700°. Анализ исходного сырья и продуктов реакции производился на аппарате Подбильняка.

Промышленная фракция н. бутана, кроме основного компонента — н. бутана (около 70—85%), содержала бутилены (не более 5%), изопентан и н. пентан (до 20% и более — 38%).

На перечисленных выше катализаторах было проведено около 200 опытов, в которых варьировались температура процесса и скорость пропускания сырья (от 100 до 2000 *мл/мин* на 100 *мл* катализатора); давление — атмосферное. В таблице приведены условия, при которых получены наибольшие выходы изобутана и бутилена при дегидроизомеризации н. бутана.

Данные таблицы показывают, что на $Cr_2O_3/Al_2O_3$ наибольший выход суммы изобутана и бутилена 72—73% (на прореагировавший н. бутан) получается при скорости пропускания сырья 700—800 *мл/мин,* что соответствует скорости питания 420—480 *л* сырья на литр катализатора в час и 580—600°.

Выход суммы *изо*-$C_4+C_4$ (на пропущенное сырье) при этом составляет 35—37%. На основании данных таблицы следует, что катализатор $Cr_2O_3/Al_2O_3$ в изученных нами пределах температур и скоростей питания проводит преимущественно дегидрогенизацию н. бутана.

**Оптимальные условия для проведения дегидроизомеризации н. бутана на окисных и кислотных катализаторах**

| Катализатор | Температура, °С | Скорость пропускания сырья, *мл/мин* на 100 *мл* катализатора | Выход на пропущенное сырье, вес. % | | | Выход *изо*-$C_4$+$C_4^{=}$, вес. % на прореагировавший н. бутан |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *изо*-$C_4$ | $C_4^{=}$ | *изо*-$C_4$+$C_4^{=}$ | |
| 1. $Cr_2O_3/Al_2O_3$ | 580 | 600 | 6,8 | 29,0 | 35,8 | 58,0 |
| | 580 | 700 | 10,4 | 27,0 | 37,4 | 73,0 |
| | 600 | 800 | 5,5 | 29,0 | 34,5 | 71,9 |
| 2. Отработанный алюмосиликат | 550 | 200 | 3,9 | 17,0 | 20,9 | 53,0 |
| | 600 | 200 | 6,6 | 19,5 | 26,1 | 91,0 |
| | 600 | 600 | 9,2 | 13,4 | 22,6 | 58,5 |
| 3. $Cr_2O_3$ на отработанном алюмосиликате | 550 | 200 | 8,0 | 27,2 | 35,3* | — |
| | 550 | 400 | 9,1 | 21,0 | 30,1* | — |
| | 550 | 600 | 13,8 | 10,1 | 23,9 | 86,5 |
| | 600 | 700 | 7,4 | 17,7 | 25,1 | 74,5 |
| | 570 | 1000 | 9,2 | 23,0 | 32,2 | 100,0 |
| | 450 | 800 | 30,2 | — | 30,2 | 62,0 |
| 4. $H_3PO_4$ на отработанном алюмосиликате | 580 | 800 | 11,6 | 5,6 | 17,1 | 46,1 |
| | 530 | 800 | 17,7 | 3,2 | 20,9 | 56,4 |
| 5. $H_3PO_4$ на силикагеле | 600 | 800 | 5,6 | 4,6 | 10,2 | 34,9 |
| 6. $Cr_2O_3$ на силикагеле | 600 | 800 | 29,6 | 27,0 | 56,6 | 73,6 |

Примечание: Опыты * проведены с сырьем, содержащим н. бутана 58,6%, суммы пентанов — 38%.

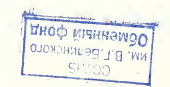
Наиболее активный катализатор дегидроизомеризации — $Cr_2O_3$ на отработанном алюмосиликате. Выход суммы изобутана и бутилена составил 35,3% (на пропущенное сырье). На данном катализаторе возможно образование целевых продуктов за счет превращения пентанов, содержащихся в промышленной фракции н. бутана. Наличие изобутана и бутиленов (выше 5%) в исходном сырье понижает выходы последних при проведении реакции дегидроизомеризации н. бутана на $Cr_2O_3$ (на отработанном алюмосиликате), а также на $H_3PO_4$ (на отработанном алюмосиликате). Нанесение окиси хрома на отработанный алюмосиликат или на силикагель способствует зна-

чительным выходам изобутана (около 30% на пропущенное сырье и 62—73% — на прореагировавший н. бутан).

Найдено, что глубина превращения н. бутана за один пропуск исходного сырья на ряде катализаторов не превышала 74%. Поэтому для увеличения глубины превращения н. бутана в реакциях дегидрогенизации и изомеризации целесообразно процесс проводить с рециркуляцией сырья.

---

Ф 905233



2 Заказ № 1012

Государственная публичная
библиотека
им. В.Г. Белинского
г. Свердловск

# НЕПРЕРЫВНЫЙ МЕТОД ДЕГИДРИРОВАНИЯ БОРНЕОЛА В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

**Е. И. Белослудцева, Б. Г. Накрохин**

*(Новосибирский химзавод)*

В производстве синтетической камфоры дегидрирование борнеола осуществляется в жидкой фазе периодическим методом. Несовершенство данного метода побуждало отечественных и зарубежных ученых искать иные пути процесса дегидрирования, в частности вести изучение процесса парофазного дегидрирования и подбор катализаторов для этого процесса.

Работы центральной лаборатории Новосибирского химзавода велись в направлении изучения процесса дегидрирования борнеола в паровой фазе непрерывным методом, подбора устойчивого катализатора для данного процесса и разработки технологии отдельных стадий.

В результате проведенных лабораторных работ и проверки лабораторных данных на опытной установке была выбрана следующая схема проведения процесса дегидрирования в паровой фазе непрерывным методом: технический борнеол с помощью двухшнекового питателя непрерывно подается в испаритель, нагретый до температуры, обеспечивающей полное испарение борнеола (200—230°); по мере образования пары борнеола поступают в контактный аппарат. Проходя через катализатор, борнеол превращается в камфору. Образовавшаяся камфора конденсируется в конденсаторе и по выходе из конденсатора представляет собой готовый продукт, отвечающий требованиям ГОСТа 1123-41 на первый и высший сорта.

Катализатором служит смесь основных углекислых солей меди и никеля в таблетированном виде, которые в начале процесса дегидрирования отщепляют углекислоту и гидратную воду с образованием окисей меди и никеля.

Медно-никелевый катализатор достаточно устойчив к действию паров воды и кислорода воздуха и сохраняет свою активность в течение не менее 1000 час. Наиболее полно дегидриро-

вание борнеола проходит при 220—250°, объемной скорости ~100 и времени контакта ~40 сек. при условии применения катализатора с размером зерен 1,0—1,7 *мм* в поперечнике.

Для получения нужных температур в испарителе и контактном аппарате нами выбран индукционный обогрев, позволяющий легко осуществлять автоматическое регулирование температуры.

Непрерывный способ дегидрирования борнеола в паровой фазе внедрен на нашем заводе в производстве с ноября 1957 г.

---

# ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ СПИРТОВ НА КИНЕТИКУ ИХ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

**О. К. Богданова, А. А. Баландин, А. П. Щеглова**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Изучена кинетика дегидрогенизации спиртов различного строения на окисном катализаторе: первичных нормального строения (от этилового до октилового), вторичных — нормального строения (изопропиловый, бутиловый и октиловый) и с разветвленной углеродной цепочкой (изоамиловый, 2-этилгексиловый и вторичный диизопропиловый), первичных с фенильной группой в α- и β-положении (бензиловый и β-фенилэтиловый), с гидроксильной группой в кольце (циклогексанол) и непредельного (аллиловый).

Реакция дегидратации спиртов не наблюдалась; контактный газ состоял почти из чистого водорода. Вся работа была проведена на одном и том же образце катализатора, активность которого оставалась постоянной.

Скорость дегидрогенизации изученных спиртов описывается общим кинетическим уравнением мономолекулярных каталитических реакций в проточной системе, предложенным А. А. Баландиным.

Были определены относительные адсорбционные коэффициенты $Z$ альдегидов и кетонов. Относительный адсорбционный коэффициент водорода равен нулю. Определены константы скорости реакции $K$, истинные энергии активаций $\varepsilon$ и термодинамические функции адсорбционного вытеснения с каталитически активной поверхности катализатора.

Скорость дегидрогенизации вторичных спиртов больше, чем первичных; спирты с разветвленной углеродной цепочкой дегидрируются с большей скоростью, чем вторичные спирты нормального строения; замещение водорода в первичном спирте в α-положении на фенильную группу способствует большей скорости дегидрогенизации спирта, чем замещение в β-положении; аллиловый спирт дегидрируется с меньшей скоростью, чем предельный спирт с тем же числом углеродных атомов.

**Каталитическая дегидрогенизация спиртов**

| Спирт | $K_c$ *мл/кат. мин.* | $K_0$ | ε *ккал/моль* |
|---|---|---|---|
| Этиловый | 0,77 | 6,85 | 17,7 |
| н. Пропиловый | 1,76 | 6,43 | 15,6 |
| н. Бутиловый | 1,22 | 6,68 | 16,3 |
| н. Гексиловый | 1,72 | 6,48 | 15,6 |
| н. Гептиловый | 2,54 | 6,33 | 14,7 |
| н. Октиловый | 2,2 | 6,33 | 14,9 |
| Аллиловый | 0,44 | 6,53 | 17,5 |
| Изопропиловый | 4,4 | 5,78 | 12,7 |
| втор. Бутиловый | 5,5 | 5,56 | 11,5 |
| втор. Октиловый | 3,4 | 5,93 | 13,2 |
| Изоамиловый | 1,94 | 5,57 | 12,9 |
| втор. Диизопропиловый | 6,9 | 5,62 | 11,5 |
| Бензиловый | 2,15 | 6,24 | 14,6 |
| β-Фенилэтиловый | 0,86 | 6,99 | 18,0 |
| Циклогексанол | 5,4* | 8,04 | 18,4 |

* Температура 336°.

Как и в случаях, известных прежде, константа действия $K_0$ оказывается связанной с энергией активации логарифмической зависимостью; для аллилового, изоамилового и циклогексанола имеются небольшие отступления, по-видимому связанные со структурными причинами.

Строение молекул спиртов закономерно влияет не только на ε и $K_0$, но и на изменение теплосодержания и энтропии адсорбционного вытеснения на окисном катализаторе. Показано существование параллелизма между изменениями теплосодержания $\Delta H$ и энтропией $\Delta S$ при адсорбционном вытеснении молекул спиртов соответствующими альдегидами или кетонами с активных центров дегидрогенизации.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $TiO_2$

**И. Р. Коненко, А. А. Толстопятова, А. А. Баландин**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Для изучения каталитических свойств двуокиси титана были приготовлены 4 образца: I — гидролизом $TiCl_4$ водой; II — гидролизом $TiCl_4$ в слабом растворе аммиака; III — окислением гидроокиси трехвалентного титана, осажденной из $TiCl_3$ аммиаком, на воздухе в гидроокись четырехвалентного титана; IV — гидролизом ортоэтилтитаната.

Подробно изучался образец I. Рентгенографический анализ показал, что это — модификация анатаза. Реакции проводились в обычной проточной установке с автоматической подачей вещества.

Для изучения активности катализатора впервые применена дифференциальная термопара, при помощи которой можно было проследить картину течения реакции: суммарный тепловой эффект, поведение катализатора во время реакции и регенерации.

На первом образце катализатора изучались реакции:

а) превращения этилового спирта, 299—340°. Идут одновременно дегидрогенизация, дегидратация и гидрогенизация этилена, энергии активации ε, соответственно 22,8; 25,0 и 21,2 *ккал/моль*;

б) превращения изопропилового спирта, 226—310°. В начале опыта идет дегидрогенизация, затем совместно дегидрогенизация и дегидратация и далее только дегидратация, что обусловлено влиянием углистых отложений ε дегидрогенизации — 9,0 *ккал/моль*, дегидратации — 24,4 *ккал/моль*, а на полностью обугленной поверхности — 22,9 *ккал/моль*;

в) кетонизации уксусной кислоты,

282—323°. ε = 10,7 *ккал/моль*;

г) дегидрогенизации циклогексана,

443—486°. ε = 19,0 *ккал/моль*;

д) превращения циклогексена, 300—460°. ε дегидрогенизации 25,0 *ккал/моль*, ε необратимого катализа — 26,1 *ккал/моль*;

е) дегидрогенизации 1,4 циклогексадиена, 362—456°. $\varepsilon = 22{,}3$ *ккал/моль.*

На этом же образце катализатора были определены относительные адсорбционные коэффициенты ацетона, водорода, воды и пропилена при дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта соответственно. Установлено, что относительный адсорбционный коэффициент ацетона ($Z$ацет.) при указанных ниже температурах не меняется в случае небольшого обугливания поверхности катализатора, но $Z$ацет. и $Z_{H_2O}$ уменьшаются с увеличением температуры. Рассчитаны термодинамические функции: изменение свободной энергии, энтальпии и энтропии, характеризующие процессы адсорбционного вытеснения спирта ацетоном и водой с частично обугленной поверхности катализатора.

Определены также относительные адсорбционные коэффициенты бензола и водорода при дегидрогенизации циклогексана.

Определены энергии связи углерода, водорода и кислорода с катализаторами $TiO_2$. Оказалось, что по мере углеобразования энергии связи $Q_{H_K}$, $Q_{C_K}$, $Q_{O_K}$ меняются:

| $Q_{AK}$ | Катализаторы | | | |
|---|---|---|---|---|
| | первоначальные | | обугленные | |
| | III | IV | III | IV |
| $Q_{H_K}$ | 53,1 | 57,1 | 66,0 | 60,2 |
| $Q_{C_K}$ | 23,0 | 23,4 | 10,1 | 20,3 |
| $Q_{O_K}$ | 59,3 | 47,0 | 46,5 | 43,9 |

# СИНТЕЗ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ СИЛАНОВ И ИХ ДЕГИДРИРОВАНИЕ

Г. М. Марукян, А. А. Баландин, А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, С. И. Садык-Заде, Р. Г. Сеймович, И. И. Брусов, Н. Г. Толстикова

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Дегидрогенизация жирноароматических силанов в соответствующие кремнийсодержащие стиролы в принципе мало отличается от дегидрогенизации моноалкилбензолов. Теоретически для дегидрогенизации жирноароматических (моно) силанов, согласно мультиплетной теории, требуется наложение боковой цепи жирноароматического силана на два атома поверхности катализатора, т. е. здесь мы имеем дублетную реакцию. Но наряду с реакцией дегидрогенизации, где активируются связи С—Н, возможны реакции расщепления с разрывом связи С—С. Нами впервые получены и охарактеризованы жирноароматические силаны, не описанные в литературе. Для синтеза некоторых жирноароматических соединений получены дивинилбензол и этилстирол, которые служили исходным продуктом для синтеза кремнийорганических соединений. Синтезированы: 1-этилфенил-2-метилдихлорсилилэтан, ди[β(метилдихлорсилил)этил] бензол, триметилсилилэтилбензол.

Показано, что 1- и 3-кремнийорганические соединения легко дегидрируются при 500—560° в соответствующие кремнийсодержащие стиролы. Разгонка катализата и газа показала, что, помимо дегидрогенизации, идет расщепление молекулы силанов с образованием побочных продуктов. Ди[β(метилдихлорсилил) этил]бензол в наших условиях не дегидрируется.

---

## РЕНИЙ КАК КАТАЛИЗАТОР ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

**Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, А. А. Баландин**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Исходя из принципа структурного соответствия мультиплетной теории можно ожидать, что рений будет вызывать дегидрогенизацию циклических углеводородов по секстетному механизму. Положение рения в периодической системе позволяет ожидать, что он окажется активным катализатором в различных реакциях.

Нами показано, что активные образцы рениевого катализатора получаются при нанесении рения на активированный уголь. Рений в виде порошка или нанесенный на другие носители ($Al_2O_3$, асбест, силикагель), либо совсем неактивен, либо мало активен. Исключительную роль носителя активированного угля можно объяснить, исходя из соответствия расстояний C—C (1,457 Å) в плоскостях спайности графита и Re—Re (2,736 Å) в базопинакоидальных плоскостях решетки рения. Отклонение от целочисленного значения 2 составляет лишь 6,5%.

Нанесение рения на уголь можно осуществить одним из двух методов: 1) пропиткой угля раствором перрената аммония с последующим восстановлением в токе водорода при 500° (Re-1); 2) пропиткой угля раствором комплекса $Re_2O_7$ с диоксаном в метаноле с последующим восстановлением в тех же условиях (Re-2). Re-2 значительно активнее Re-1. Оптимальное содержание Re в обоих случаях составляет 30%.

Дегидрогенизация спиртов проводилась на Re-2 и рениевом порошке. Разложение изопропилового спирта на рениевом порошке проводилось в интервале температур 250—350°. Максимальная степень превращения — 80%. Энергия активации 10—12 *ккал/моль*. Эти данные находятся в согласии с данными Платонова.

Дегидрогенизация спиртов на Re-2 протекает с термодинамически возможными выходами начиная с температуры 125°. Проводилась дегидрогенизация следующих спиртов (в скобках

указаны энергии активации в *ккал/моль*): этилового (8,3), н. пропилового (9,4), н. бутилового (11,4), изопропилового (4,8), втор. бутилового (6,6). Таким образом, показано, что строение спиртов сказывается на скорости и энергии активации процесса.

Дегидрогенизация циклических углеводородов проводилась на катализаторах Re-1 и Re-2. На Re-1 изучалась дегидрогенизация циклогексана в интервале 330—370°. Выходы бензола — 20—40%, энергия активации — 12,8 *ккал/моль*. Определены относительные адсорбционные коэффициенты водорода и бензола, равные соответственно 0 и 1; реакция идет по нулевому порядку.

На Re-2 проводились реакции дегидрогенизации: циклогексана в интервале 250—350°, выход бензола 20—40%, энергия активации 7,8 *ккал/моль*; метилциклогексана — интервал 250—300°, выход толуола 10—30%, энергия активации 10,3 *ккал/моль*; этилциклогексана — интервал 300—380°, выход этилбензола, 5—20%, энергия активации 12,6 *ккал/моль*. Скорость реакции закономерно уменьшается с увеличением молекулярного веса углеводорода, а энергия активации возрастает.

Дегидроциклизация н. гептана проводилась на Re-1 при 470°, с выходами толуола 15%, гептена 9,5%.

Дегидрогенизация кумола на Re-1 изучалась в интервале 440—500°, выходы α-метилстирола 8—17%.

Бутандиол-1,4 на Re-2 при 230—300° претерпевает превращение в γ-бутиролактон, выходы которого составляют 10—50%. Из продуктов реакции выделен γ-оксимасляный альдегид, содержание которого уменьшается с повышением температуры. γ-оксимасляный альдегид, по-видимому, является промежуточным продуктом при образовании бутиролактона.

На основании настоящего исследования можно сделать вывод, что Re представляет собой многообещающий катализатор органических реакций.

---

# О СВЯЗИ МЕЖДУ МАКРОСТРУКТУРОЙ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ И СВОЙСТВАМИ НИКЕЛЬГЛИНОЗЕМНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ

**Н. В. Борунова, Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, А. Е. Агрономов**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Изучена связь между характером макроструктуры окиси алюминия, активностью и стабильностью никельглиноземных катализаторов с различным содержанием никеля.

Катализаторы готовились нанесением нитрата никеля на образцы окиси алюминия с последующим прокаливанием при 400° и восстановлением при 350°. Были получены изотермы адсорбции паров бензола при 0°.

Исследовано влияние макроструктуры 4 образцов окиси алюминия на активность катализаторов, содержавших 10% вес. никеля. Два образца окиси алюминия были широкопористыми: максимум распределения пор по радиусам соответствовал 30—50 Å, диапазон размеров пор по радиусам 20—120 Å. Удельная поверхность одного из них 280, а второго — 160 *м²/г*. Приготовленные катализаторы были высокоактивны: степень дегидрирования циклогексана 92 и 83,2%. Два других образца были тонкопористые: диапазон размеров пор по радиусам 10—18 Å. Удельная поверхность одного — 110, а второго — 440 *м²/г*. Приготовленные катализаторы были значительно менее активны: степень дегидрирования циклогексана 60 и 40%.

Следовало ожидать, что свойства катализаторов с различным содержанием никеля также будут зависеть от характера макроструктуры носителя. С целью проверки этого предположения были приготовлены катализаторы на двух широкопористых и одном тонкопористом образцах окиси алюминия, по своей структуре сходных с описанными выше, с содержанием 2; 5; 10; 30 и 50% никеля. На 2%-ном катализаторе с одним из широкопористых образцов окиси алюминия степень дегидриро-

вания циклогексана составила 44%, а на тонкопористом 2,4%. Максимальной активностью отличались 5 и 10%-ные катализаторы, причем на широкопористых степень дегидрирования циклогексана достигла 80 и 89%, а на тонкопористом только 53%.

На тонкопористом катализаторе с 30% никеля наблюдался ярко выраженный крекинг циклогексана: в газообразных продуктах было определено ~35% предельных углеводородов. Катализатор был не стабилен: через 12 час. его активность снизилась на 30%.

Активность 50%-ного катализатора на широкопористой окиси алюминия была значительно ниже, чем 30%-ного, но в процессе работы в течение 75 час. сохранялась постоянной.

Результаты показывают, что дегидрирующая активность никельглиноземных катализаторов определяется, главным образом, характером пористости носителя, а не величиной его удельной поверхности.

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

**Е. П. Бабин, В. Г. Плюснин, Н. М. Родигин, Т. И. Сухоросова, М. И. Насакина**

*(Институт химии Уральского филиала АН СССР, Свердловск)*

Алкилирование бензола олефинами является равновесной реакцией. При проведении ее в присутствии фтористого водорода и других катализаторов имеет место последовательное замещение атомов водорода алкильными группами, причем замещение необратимо при фтористо-водородном алкилировании и обратимо при алкилировании в присутствии хлористого алюминия.

Изучена реакция этилирования бензола в присутствии хлористого алюминия с целью определения соотношения констант скорости образования этилбензолов. Найдено, что соотношения констант скорости при 70° $K_1 : K_2 : K_3 : K_4 : K_5 : K_6$ равны 1 : 0,52 : 0,235 : 0,079 : 0,12 : 0,15. На основании найденных соотношений вычислены уравнения состава. Вычисленные зависимости состава от молярного соотношения этилен — бензол хорошо совпадают с экспериментальными данными.

С этой же целью изучено пропилирование бензола в присутствии хлористого алюминия с выявлением влияния температуры проведения процесса и количества катализатора на соотношение констант скорости образования изопропилбензолов.

При изучении реакции алкилирования моно- и диизопропилбензолов пропиленом в присутствии хлористого алюминия показано, что при малых значениях молярного отношения пропилен — бензол наблюдается образование бензола (при алкилировании моно-) и моноизопропилбензола (при алкилировании диизопропилбензола).

Исходя из закона действия масс вычислены кинетические уравнения обратимо-последовательной реакции алкилирования алкилбензолов. Конечными уравнениями, позволяющими опре-

делить состав системы алкилирования при любом молярном отношении олефин — бензол, являются следующие:

$$c_0 = b_1 A_2 \left[ \frac{1}{g_2 - g_1} e^{-g_1 k_1 t} + \frac{1}{g_1 - g_2} e^{-g_2 k_1 t} \right],$$

$$c_1 = A_2 \left[ \frac{1 - g_1}{g_2 - g_1} e^{-g_1 k_1 t} + \frac{1 - g^2}{g_2 - g_1} e^{-g_2 k_1 t} \right],$$

$$c_2 = a_2 A_2 \left[ \frac{1 - g_1}{(g_2 - g_1)(a_3 - g_1)} e^{-g_1 k_1 t} + \frac{1 - g_2}{(g_1 - g_2)(a_3 - g_2)} e^{-g_2 k_1 t} + \right.$$

$$\left. + \frac{1 - a^3}{(g_1 - a_3)(g_2 - a_3)} e^{-a_3 k_1 t} \right]$$

. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

$$c_n = A_2 \left[ 1 - \frac{a_2 a_3 \, . \, . \, . \, . \, . \, a_{n-1} (1 - g_1)}{g_1 (g_2 - g_1)(a_3 - g_1)(a_n - g_1) \ldots (a_{n-1} - g_1)} e^{-g_1 k_1 t} - \right.$$

$$- \frac{a_2 a_3 \ldots a_{n-1} (1 - g_2)}{g^2 (g_1 - g_2)(a_3 - g_2) \ldots (a_{n-1} - g_2)} e^{-g_2 k_1 t} -$$

$$- \frac{a_2 a_n \ldots a_{n-1} (1 - a_3)}{(g_1 - a_3)(g_2 - a_3)(a_n - a_3) \ldots (a_{n-1} - a_3)} e^{-a_3 k_1 t} -$$

$$\left. - \ldots - \frac{a_2 a_3 \ldots a_{n-2} (1 - a_{n-1})}{(g_1 - a_{n-1}), g_2 - a_{n-1})(a_3 - a_{n-1}) \ldots (a_{n-2} - a_{n-1})} \right) e^{-a_{n-1} k_1 t}$$

где $c_i$ — молярная концентрация бензола и алкилбензолов;
$A_2$ — концентрация исходного, алкилируемого алкилбензола;
$g_1$, $g_2$ — переходные коэффициенты;
$a_i$ — константы скорости алкилирования;
$b_1$ — константы скорости деалкилирования.

На основании экспериментального материала по алкилированию моно- и диизопропилбензола пропиленом определены соотношения констант скорости прямой и обратной реакции. Так, при алкилировании моноизопропилбензола $\beta_1 : K_1 : K_2 : : K_3 : K_4$ равны 0,34 : 1 : 0,20 : 0,065 : 0,003.

Вычислены уравнения состава систем при различных температурах. Сходимость экспериментальных данных с теоретическими кривыми зависимости состава от молярного отношения вполне удовлетворительная.

Найденные закономерности реакции алкилирования позволяют их использовать либо для определения состава системы по заданным соотношениям констант скорости, либо для определения соотношения констант скорости реакции при наличии известного состава системы при различных отношениях олефин — бензол.

# ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРИ ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Н. Г. Сидорова**

*(Среднеазиатский гос. университет им. В. И. Ленина, Ташкент)*

Изучалось влияние строения циклических спиртов и условий реакции на направление и полноту изомеризации при алкилировании ароматических углеводородов спиртами в присутствии хлористого алюминия.

Были изучены реакции бензола с 1-, 2-, 3- и 4-метилциклогексанолами, 1-фенилциклогексанолом, 4-хлорциклогексанолом, 1-фенил-2-метил- и 1-фенил-4-метилциклогексанолами, циклогептаналом, 1- и 3-метилциклопентанолами.

При алкилировании замещенными циклогексанолами наблюдалась изомеризация только с перемещением водорода без изменения величины цикла. При наличии в исходном спирте метильной группы изомеризация шла в сторону сближения фенильной и метильной групп, и полнота ее зависела от взаимного положения метильной и гидроксильной групп, а также от условий реакции. Так, 2-метилциклогексонал давал или почти нацело 1-метил-1-фенилциклогексан или смесь его с 1-метил-2-фенилциклогексаном (примерно в равных количествах):

$CH_3$, $OH$ + $C_6H_6$ → ($CH_3$, $C_6H_5$); → ($CH_3$, $C_6H_5$) + ($CH_3$, $C_6H_5$)

а из 4-метилциклогексонала была получена смесь всех изомеров.

Влияние фенильной группы более сильно и не зависит от условий реакции — всегда новая фенильная группа вставала в

положение 3 или 4 по отношению к первой фенильной группе. Кроме того, в этом случае образовывалось значительное количество продукта восстановления спирта:

$$C_6H_5\ \ OH \xrightarrow{C_6H_6} C_6H_5 + C_6H_5,\ C_6H_5 + C_6H_5,\ C_6H_5 \xleftarrow{C_6H_6} OH,\ Cl$$

При совместном присутствии метильной и фенильной групп более сильное влияние оказывала фенильная группа. Это сказывалось в том, что во всех полученных продуктах алкилирования фенильные группы находились в положении 1,3 и 1,4 друг относительно друга. Положение метильной группы в исходном метилфенилциклогексаноле также оказывало влияние на направление изомеризации, но это влияние было более сложным, чем в метилциклогексоналах. Реакции восстановления, сопровождавшие алкилирование метилфенилциклогексанолами, также шли с частичной изомеризацией.

При алкилировании бензола циклогептанолом имело место частичное сужение цикла, но в мягких условиях удалось осуществить реакцию почти без изомеризации (получен фенилциклогептан).

Алкилирование бензола метилциклопентанолами шло без расширения цикла. По-видимому, не происходило изомеризации и с перемещением водорода.

# АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЦИКЛОГЕКСЕНОМ

**Т. А. Пашаев, С. Д. Мехтиев, А. Ф. Алиев**

*(Институт нефти АН Азерб. ССР, Баку)*

Исследована реакция алкилирования бензола, толуола, трех изомеров ксилола, этилбензола и изопропилбензола циклогексеном. В качестве катализатора была использована серная кислота.

Установлены оптимальные условия ведения реакций: концентрация серной кислоты 94%, температура 10—20°, молярное соотношение ароматических углеводородов и циклогексена 6 : 1, продолжительность реакции 3 часа и весовое соотношение кислоты и ароматических углеводсродов 1 : 1,5—2.

При указанных условиях выходы соответствующих циклогексилароматических углеводородов достигают 70—85% от теоретического. Полученные соединения обладают высокой плотностью, колеблющейся в зависимости от строения и молекулярного веса полученных бициклических углеводородов в пределах 0,9216—0,9420.

Часть синтезированных углеводородов в литературе не описана и охарактеризована нами впервые.

---

# ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОЛЕФИНАМИ

**С. В. Завгородний, Т. Б. Гонсовская, Л. С. Щвецова, В. И. Сидельникова, В. Г. Вахтин, Е. А. Вдовцова**

*(Воронежский гос. университет)*

Изучено алкилирование бензола этилен-пропиленовой смесью газа после скрубберов производства СК, бензола, толуола, этилбензола, изопропилбензола, вторичнобутилбензола, дифенила, фтор-, и хлор- и бромбензолов псевдобутиленом и анизола пипериленом в присутствии комплексного соединения хлористого алюминия с ортофосфорной кислотой состава $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$.

Комплекс $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ содержит остаток ортофосфорной кислоты. Предполагалось, что он будет обладать каталитическими свойствами, отличными от $AlCl_3$ и от $H_3PO_4$, подобно молекулярному соединению $BF_3 \cdot H_3PO_4$, являющемуся более активным катализатором алкилирования, чем применяемые в отдельности $BF_3$ и $H_3PO_4$.

Исследования показали, что комплекс $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ действительно является очень активным катализатором реакции алкилирования ароматических соединений олефинами и, кроме того, в отличие от $AlCl_3$ при температуре 20—60° не вызывает побочных реакций изомеризации и полимеризации олефинов. При молярных отношениях реагентов, равных 1 : 1, и вышеуказанной температуре он позволяет проводить моноалкилирование. Выход полиалкилзамещенных обычно не превышает 10% теоретического. При алкилировании моноалкил- и моногалоидбензолов, а также анизола алкильный радикал ориентируется, главным образом, в *п*-положение, поэтому продуктами реакции в основном являются *п*-алкилпроизводные ароматических соединений. В ряде реакций комплекс $AlCl_2 \cdot H_2O_4$ проявляет меньшую каталитическую активность, чем соединение $BF_3 \cdot H_3PO_4$. Однако во многих случаях он является более активным катали-

затором и позволяет получать продукты алкилирования с высоким выходом и менее загрязненные различными примесями, чем получаемые в присутствии других катализаторов. К таким реакциям относятся алкилирование бензола этиленпропиленовой смесью, изопропилбензола, вторичнобутилбензола, бромбензола псевдобутиленом и другие.

На общий выход алкилата и его состав существенное влияние оказывают молярные соотношения реагентов, концентрация катализатора и температура. Для наглядности приводятся данные о выходе моноалкилированных ароматических соединений, полученные в присутствии комплекса $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ и некоторых других катализаторов при наиболее благоприятных условиях (из изученных).

Комплекс $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ готовится путем смешивания эквимолекулярных количеств $AlCl_3$ и 100%-ной $H_3PO_4$ и нагревания их при 70—80° до полного прекращения выделения хлористого водорода. Готовый продукт представляет собой твердую пористую серовато-желтого цвета массу, обычно содержит небольшое количество непрореагировавшего хлорного алюминия.

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ БУТАНА И ИЗОБУТАНА ЭТИЛЕНОМ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

**Н. М. Назарова, Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Изучено алкилирование бутана и изобутана этиленом в проточных условиях на окиси алюминия и на алюмосиликатном катализаторе при 450° и давлениях 200—600 *атм*. На обоих катализаторах образуется сложная смесь углеводородов. Однако ожидаемая гексановая фракция — продукт присоединения бутана и изобутана к этилену — больше других фракций алкилата, а ее непредельность значительно ниже непредельности других фракций.

Сопоставление с полученными ранее результатами показывает, что взаимодействие бутана с этиленом протекает в тех же направлениях, что с пропиленом и бутиленом. Основным компонентом гексановой фракции алкилата является 3-метилпентан, т. е. этилен присоединяется ко второму атому С молекулы парафина. Реакция протекает также по первому атому С с образованием н. гексана.

Реакцию с этиленом на окиси алюминия удается осуществить при меньшем давлении (300 *атм*), чем с пропиленом и бутиленом (500 *атм*), и с более высоким выходом ожидаемой фракции углеводородов.

Кроме 3-метилпентана и н. гексана, удалось выделить также 3-метилгептан, который представляет собой продукт повторного алкилирования 3-метилпентана этиленом. Однако на этой стадии присоединение протекает преимущественно к первому, а не ко второму атому С.

Основным компонентом гексановой фракции алкилата реакции этилена с изобутаном оказался 2,2-диметилбутан, т. е. при взаимодействии с изобутаном этилен присоединяется к третичному атому углерода. В меньшей степени наблюдается присоединение к первичному атому С.

Как и с бутаном, в реакции с изобутаном удается выде-

лить продукт повторного алкилирования образовавшегося 2,2-диметилбутана по месту первичного атома C.

Факт образования 2,2-диметилгексана особенно интересен потому, что в условиях низкотемпературного каталитического алкилирования (например, в присутствии концентрированной серной кислоты) неогексан не вступает в реакцию с олефинами.

# ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ НАД АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

**Н. В. Руденко, М. Б. Турова-Поляк**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

Парафазное алкилирование спиртами бензола и его замещенных над алюмосиликатными катализаторами при атмосферном давлении практически не изучено. Нами изучалась возможность алкилирования в указанных выше условиях бензола, толуола, хлор-, бромбензола, фенола и других соединений изопропиловым спиртом.

Найдены условия, при которых выходы продуктов алкилирования в большинстве случаев превышают 90%.

В качестве катализатора применялся промышленный шариковый алюмо-силикатный катализатор. В процессе работы исследовалось влияние температуры реакции (в интервале 200—325°), объемной скорости подачи веществ (от 0,1 до 1,0 час.$^{-1}$), молярных соотношений реагентов и влияние заместителей на выход моноалкилпродуктов.

Оптимальные выходы продуктов алкилирования бензола, толуола и хлорбензола получаются при 250°, бромбензола — при 275° и фенола — при 210—230°, при подаче реагирующих соединений с объемной скоростью 0,2 час$^{-1}$. Повышение и понижение объемной скорости приводит к уменьшению выходов продуктов алкилирования.

Выход продуктов алкилирования зависит не только от температуры и скорости подачи вещества, но и от некоторых других обстоятельств. В частности, лучшие выходы моноалкилпродуктов получаются при использовании избыточных, отогнанных в предыдущих опытах исходных веществ — бензола, толуола, галоидпроизводных бензола и фенола (таблица, графа II). При использовании чистых реактивов (таблица, гра-

фа I) выход алкилпродуктов при некоторых соотношениях значительно ниже.

В таблице приведена зависимость выходов моноалкилпродуктов от молярных соотношений компонентов и от чистоты алкилируемого вещества.

| Молярное соотношение | Выход продуктов алкилирования, % | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | изопропилбензола | | изопропилтолуола | | изопропилфенола | | изопропилбромбензола | | изопропилхлорбензола | |
| | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II |
| 2 : 1 | 29,6 | 29,8 | 39,0 | 40,8 | 39,0 | — | 16,5 | 19,5 | 13,0 | 14,5 |
| 4 : 1 | 53,0 | 58,6 | 60,0 | 62,6 | 58,0 | 58,7 | 31,0 | 37,0 | 31,0 | 33,0 |
| 6 : 1 | 59,0 | 64,6 | 74,0 | 80,2 | 63,5 | 73,9 | 38,0 | 45,0 | 33,0 | 39,5 |
| 8 : 1 | 60,2 | 68,5 | 74,8 | 82,5 | 70,0 | — | 42,0 | 53,5 | 40,0 | 50,5 |
| 20 : 1 | 73,5 | 98,0 | 79,5 | 98,3 | 81,0 | 100 | 69,0 | 94,0 | 63,3 | 81,0 |

Следует считать, что при алкилировании бензола и его замещенных изопропиловым спиртом в паровой фазе при атмосферном давлении применение алюмо-силикатного катализатора является вполне целесообразным.

---

# АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

**Н. И. Плоткина, В. Г. Плюснин**

*(Институт химии Уральского филиала АН СССР, Свердловск)*

Экспериментально показана возможность использования фтористого водорода как очень эффективного катализатора алкилирования изобутана пропиленом, изобутиленом и нормальным бутиленом.

Установлено, что можно подобрать такие условия проведения процесса, при которых выход алкилата определяется только природой реагирующих компонентов и их молярным соотношением.

При алкилировании пропиленом требуется более высокое соотношение «катализатор : углеводородная смесь» и бóльшая скорость подачи олефина, чем при использовании бутилена.

Показано, что в процессе алкилирования основные продукты реакции могут далее алкилироваться олефинами, а получающиеся углеводороды подвергаются разложению. Это является причиной содержания в алкилате парафинов с различными молекулярными весами.

Избыток изобутана сводит к минимуму полимеризацию олефинов, замедляет процесс последовательного алкилирования основных продуктов реакции и препятствует разложению их на выше- и нижекипящие углеводороды.

Выяснено, что зависимость изменения выхода алкилата от молярного соотношения реагирующих углеводородов подчиняется уравнениям кинетики последовательных реакций. Исходя из этого, были выведены уравнения для расчета выхода алкилатов и содержания в них октанов при различных молярных соотношениях реагирующих углеводородов.

Для изобутан-изобутиленового и н. бутиленового алкилирования:

$$P_n = \frac{100\,(1 - e^{-kt} + 0{,}965 \cdot n)}{1{,}965 \cdot n},$$

где: $P_n$ — выход алкилата в %; $n$ — молярное соотношение олефин: изобутан.

Для изобутан-пропиленового алкилирования:

$$P_n = \frac{100\,(1 - e^{-kt} + 0{,}724\,n)}{1{,}724\,n}.$$

Зависимость $kt$ от $n$ выражается равенствами:

а) при расчете выхода изобутиленового алкилата $kt = n + 0{,}05\,n^2$,

б) н. бутиленового алкилата $kt = n + 0{,}3\,n^2$,

в) пропиленового алкилата $kt = n - 0{,}2\,n^2$.

Уравнение для расчета содержания октанов в алкилатах $L$ в весовых процентах имеет следующий вид:

$$L = \frac{100}{P_n \cdot n} \cdot \frac{100}{a-1}\left(e^{-kt} - e^{-akt}\right),$$

где $a = 0{,}7—0{,}9$.

Полученные результаты указывают на целесообразность использования процесса фтористоводородного алкилирования парафинов олефинами в отечественной промышленности для производства высокооктановых топлив.

Выведенные уравнения могут быть использованы для технологических расчетов и контроля производства.

## ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ И ИХ ЭФИРОВ

А. Р. Абдурасулева

*(Среднеазиатский гос. университет им. В. И. Ленина, Ташкент)*

В развитие работ по алкилированию ароматического ядра спиртами проведено систематическое изучение конденсаций циклических спиртов с фенолами и их эфирами в присутствии хлористого алюминия и фосфорной кислоты.

Изучены конденсации циклогексанола с фенолом, хлорфенолами, анизолом, *о*-нитроанизолом, фенетолом. Проводились также реакции борнеола и ментола с фенолом, циклопентанола, 1- и 2-метилциклогексанолов с фенолом и анизолом.

Во всех случаях получены хорошие выходы (60—90%) продуктов циклоалкилирования.

Детально выяснено влияние условий конденсаций (катализатор, соотношение реагентов, температура) на выходы и изомерный состав продуктов. Показано, что всегда образуется смесь орто- и пара-циклоалкилфенолов. С анизолом и фенетолом получены преимущественно орто-изомеры. Подтверждены ранее опровергавшиеся многими авторами данные Чичибабина о получении орто-изомеров при алкилировании фенолов с фосфорной кислотой.

В специальной серии опытов доказано, что накопление *о*-циклоалкилфенолов происходит в результате изомеризации промежуточных эфиров, которые образуются в мягких условиях. Предложена следующая схема реакций:

$$C_6H_{11}OH + C_6H_5OH \xrightarrow[AlCl_3,\ H_3PO_4]{} \begin{cases} \nearrow n - C_6H_{11}C_6H_4OH \\ \searrow C_6H_{11}OC_6H_5 \rightarrow O - C_6H_{11}C_6H_4OH \end{cases}$$

---

# КОНДЕНСАЦИЯ С ОТЩЕПЛЕНИЕМ ГАЛОИДОВОДОРОДА ПОД ВЛИЯНИЕМ МЕТАЛЛОВ

**И. П. Цукерваник**

*(Среднеазиатский гос. университет им. В. И. Ленина, Ташкент)*

Использование металлов в качестве катализаторов конденсаций с отщеплением галоидоводорода было начато для экспериментального обоснования предположения о вероятности гомолитического механизма некоторых синтезов Фриделя — Крафтса, протекающих аномально.

Проведены различные реакции алкилирования ароматических соединений с помощью алюминия; они начинаются с образования алюминийорганических соединений [$RAlX_2$, $(R)_2AlX$], но в дальнейшем происходит накопление хлористого алюминия.

Затем для этих же синтезов были применены переходные металлы, которые мало изменяются в ходе реакции и дают галоидные соли, не являющиеся активными катализаторами ионных процессов алкилирования.

Показано, что достаточно мелкие порошки меди, молибдена, вольфрама, хрома, титана, церия, циркония, железа с успехом могут применяться для многих реакций алкилирования и ацилирования ароматического ядра:

$$RX + HArA \xrightarrow{-HX} RArA,$$

где R — алкил или ацил, X — хлор или бром.

Синтезы проводятся путем нагревания (4—20 час., 70—200°) смеси реагентов и порошка металла (0,1 *г-ат*). Обычно металл может быть использован многократно.

Изучены конденсации с бензолом, толуолом, ксилолами, мезитиленом, нафталином, фенолом, анизолом, гваяколом, диметиланилином.

Реагентами алкилирования являлись: бензилхлорид, дифенилхлорметан, α-хлорэтилбензол, бензальхлорид, *н*-бутилбромид, трет. бутилхлорид, н. амилбромид, н. гептилхлорид, трет.

гептилхлорид, н. нонилхлорид, циклогексилхлорид, аллилхлорид. Выходы алкилпроизводных в ряде случаев достигают 80%.

Проведены также конденсации α-галоидокислот (и их эфиров) с нафталином, анизолом, ксилолом:

$$C_{10}H_8 + ClCH_2COOH \xrightarrow{-HCl} \alpha\text{-}C_{10}H_7CH_2COOH.$$

Для алкилирования использовались хлорангидриды уксусной, хлоруксусной, трихлоруксусной, масляной, капроиовой, стеариновой, бензойной кислот. Выходы арилкетонов часто близки к теоретическим.

Некоторые материалы для суждения о механизме алкилирования получены при детальном изучении реакций в присутствии меди.

Было доказано, что ни однохлористая медь, частично образующаяся в ходе конденсации, ни выделяющийся хлористый водород не катализируют в данных условиях бензилирования и бутилирования ароматического ядра. Проведено сравнительное изучение таких же реакций без катализаторов (200—300°). Показано, что свободнорадикальное бензилирование приводит лишь к продуктам димеризации и диспропорционирования.

Сопоставление результатов разных вариантов конденсаций позволяет утверждать, что в присутствии металлов они идут по гомолитическому механизму через переходный реакционный комплекс, образующийся на поверхности металла.

На основании достигнутых результатов было предпринято широкое изучение межмолекулярного дегидрохлорирования под влиянием металлов.

Показано, что такие конденсации возможны с циклоалканами (бензилирование и бензоилирование декалина и др.), изоалканами (изооктан), ароматическими соединениями с мета-ориентирующими группами в ядре (бензоилирование бензойной кислоты). Удалось осуществить фенилирование анизола:

$$C_6H_5Br + C_6H_5OCH_3 \xrightarrow[Cu]{-HBr} n\text{-}C_6H_5C_6H_4OCH_3 .$$

Ряд реакций успешно проведен с веществами, содержащими подвижные атомы водорода.

Легко удаются конденсации бензальхлорида с ацетофеноном:

$$C_6H_5CHCl_2 + CH_3COC_6H_5 \xrightarrow[Cu]{-2HCl} C_6H_5CH = CHCOC_6H_5 .$$

Изучены реакции с малоновым и ацетоуксусным эфирами:

$$RX + CH_2(COOC_2H_5)_2 = \xrightarrow[CuMo]{HX} RCH(COOC_2H_5)_2,$$

где

$$R - C_6H_5CH_2, \quad C_6H_5CO, \quad C_4H_9 .$$

Таким образом, полученный экспериментальный материал позволяет говорить о новом методе конденсаций с отщеплением галоидоводорода под влиянием металлов. Во многих случаях этот метод дает хорошие результаты как значительно более простой, чем ранее описанные пути синтеза тех же веществ. Существенной особенностью данного метода служит гомолитический механизм алкилирования и ацилирования большого ряда веществ.

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АМИЛЕНОВ, ГЕКСИЛЕНОВ И ГЕПТИЛЕНОВ НА ФОСФОРОКИСЛОТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

**Е. Г. Вольпова, А. В. Лютер**

*(Грозненский нефтяной научно-исследовательский институт)*

Изучены условия полимеризации олефиновых углеводородов с пятью, шестью и семью атомами углерода в присутствии фосфорнокислотного катализатора, в зависимости от температуры (140—280°), давления (1—60 *атм.*) и объемной скорости (1—4 час.).

Работа проводилась на укрупненной лабораторной установке проточного типа с реакционным объемом 0,6 *л.* В качестве сырья опытов использовались пентан-амиленовая, гексангексиленовая и гептан-гептиленовая фракция продуктов термического крекинга мазутов.

Повышение температуры от 160 до 200° увеличивает глубину превращения изученных олефинов на 10—12%.

Однако рост превращения олефинов с повышением температуры происходит не равномерно, а по затухающей кривой. Повышение температуры выше определенного предела является мало эффективным, так как при этом не достигается значительного увеличения выхода полимеров. Особенно мало эффективно повышение температуры при низких давлениях. Поэтому наряду с повышением температуры одновременно необходимо также и повышение давления. Повышение давления от атмосферного до 60 *атм* при 140° увеличивает превращение амиленов от 12,6 до 52,7%.

Влияние давления на интенсивность протекания реакции полимеризации гексиленов и гептиленов также велико, хотя и несколько меньше, чем при полимеризации амиленов.

Полимеризация в присутствии фосфорной кислоты на кизельгуре протекает не селективно в направлении образования димеров, а приводит к образованию широкой гаммы олефиновых углеводородов.

Наибольшее количество димерных соединений образуется при полимеризации амиленов — до 80% от всего количества образовавшихся полимеров, при полимеризации гексиленов — до 60% и при полимеризации гептиленов всего около 40%.

Полученные полимерные соединения, по-видимому, имеют весьма разветвленное строение.

Кроме изомеров децена, во фракции димеров присутствуют в сравнительно небольших количествах ароматические углеводороды, по-видимому бутилбензолы.

Из полученных полимеров синтезированы поверхностно-активные вещества алкиларилсульфонатного типа.

Децилбензолсульфонат, синтезированный на основе димеров амиленов, является хорошим моющим средством; додецилбензолсульфонат, синтезированный на основе фракции димеров гексиленов, и тетрадецилбензолсульфонат — на основе фракции димеров гептиленов, являются высококачественными флотационными реагентами и деэмульгаторами.

---

# СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СЕЛЕКТИВНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

**С. И. Крюков, М. И. Фарберов**

*(Ярославский технологический институт)*

Изучались селективная димеризация пропилена по Циглеру и возможные синтезы на основе продукта димеризации 2-метилпентена-1. В качестве катализатора реакции димеризации пропилена был использован триэтилалюминий, который мы готовили по двухстадийному способу Гроссе и Мэвити. Реакция димеризации пропилена в присутствии триэтилалюминия проходит при температуре 200—230° и давлении 100—120 *атм.* В результате реакции получается димер индивидуального строения 2-метилпентен-1 по уравнению

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH = CH_2 \\ + CH_3 - CH = CH_2 \end{array} \xrightarrow{Al(C_2H_5)_3} \begin{array}{c} CH_3 - CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_3 - C = CH_2 \end{array}$$

Димеризация пропилена осуществлена как в виде периодического автоклавного, так и в виде непрерывного процесса.

Одним из многообещающих синтезов на основе димера пропилена является получение метилпентадиена путем дегидрирования 2-метилпентена-1.

Разработан способ получения тетрамера пропилена на основе димера пропилена. В качестве катализаторов использовались серная кислота и фосфорная кислота на носителе. Процесс получения тетрамера пропилена в присутствии твердой фосфорной кислоты изучен как непрерывный. Предложенный способ позволяет получать тетрамер со значительно бо́льшим выходом в расчете на прореагировавший пропилен, чем существующий в настоящее время.

Проведен ряд других синтезов на основе 2-метилпентена-1, представляющих промышленный интерес. Получены продукты алкилирования димером пропилена ароматических углеводоро-

дов: бензола, толуола, фенола. Реакцией сернокислотной гидратации получен третичный гексиловый спирт с количественным выходом на прореагировавший димер пропилена. В результате реакции взаимодействия димера пропилена с формальдегидом получен 4-метил-4н-пропилдиоксан-1,3.

---

4 Заказ № 1012

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ БУТИЛБЕНЗОЛОВ В ИНДАНЫ

**О. В. Брагин, А. Л. Либерман**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Ранее на примере циклизации н. пропилбензола было показано, что не только парафиновые углеводороды, но и гомологи бензола могут циклизоваться с образованием пятичленного кольца.

Аналогично, вторичнобутил- и изобутилбензолы в присутствии платинового катализатора циклизуются соответственно в α- и β-метилинданы. Названные продукты циклизации были выделены в индивидуальном виде с помощью ректификации на эффективной колонке и идентифицированы через ранее не описанные производные, в свою очередь полученные встречным синтезом.

Скорости циклизации бутилбензолов линейно зависят от времени контакта.

---

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОНОНАНА И ЦИКЛОДЕКАНА В УСЛОВИЯХ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННОГО КАТАЛИЗА

**Е. С. Баленкова, С. И. Хромов, А. Л. Либерман**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

Изучение поведения циклононана и циклодекана в условиях дегидрогенизационного катализа имеет определенный интерес с точки зрения выявления устойчивости циклов и определения способности перехода одних циклических углеводородов в другие.

Нами синтезированы циклононан и циклодекан и изучены их каталитические превращения над платинированным углем при 300°.

При каталитических превращениях циклононана в условиях дегидрогенизационного катализа в катализате основными продуктами реакции были гидринден и *о*-метилэтилбензол; в малых количествах в катализате присутствовали также инден, пропилбензол, этилбензол, *о*-ксилол и толуол.

Образование гидриндена как одного из основных продуктов реакции позволяет предполагать, что при контактировании циклононана с платинированным углем первоначально протекает процесс каталитической дегидроциклизации с образованием внутри девятичленного цикла новой углерод-углеродной связи, что приводит вначале к образованию гидриндана, превращающегося затем в гидринден.

Присутствие в катализате моно- и диалкилбензолов явилось результатом реакции каталитического гидрогенолиза пятичленного цикла в гидриндене. Инден, по-видимому, мог образоваться при дегидрогенизации гидриндена.

При каталитических превращениях циклодекана в условиях дегидрогенизационного катализа в продуктах катализа преобладает нафталин; кроме того, в катализе присутствуют трансдекалин, тетралин, α-метилиндан, индан, *о*-диэтилбензол, *о*-метилэтилбензол и моноалкилбензолы.

Первичной и главенствующей реакцией здесь также следует считать реакцию каталитической дегидроциклизации, при которой внутри десятичленного цикла образуется новая связь между 1-м и 6-м углеродными атомами, что приводит вначале к образованию декалина, который дегидрируется в тетралин, а затем и в нафталин.

Параллельно, по-видимому, протекает и иной процесс каталитической дегидроциклизации циклодекана, приводящей к образованию α-метилиндана:

$H_3C$ $CH_3$

Образующийся при катализе α-метилиндан, отщепляя метильную группу, превращается в гидринден. Моно- и диалкилбензолы могли образоваться в результате гидрогенолиза пятичленного цикла в α-метилиндане и гидриндене.

Общей реакцией каталитических превращений циклононана и циклодекана в условиях дегидрогенизационного катализа является реакция внутримолекулярной циклизации с образованием бициклических углеводородов, которые в условиях опыта претерпевают дальнейшие превращения.

Внутримолекулярная циклизация циклононана и циклодекана находится в тесной связи со стереохимией этих углеводородов.

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВОДЫ НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Т. А. Словохотова, А. А. Баландин**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

Показано, что каталитическое взаимодействие с водой с образованием $CO_2$, $CO$ и $H_2$ в присутствии некоторых металлов 8 группы (Ni, Co) является при 300—500° общим для различных классов органических веществ.

На примерах *м*- и *п*-ксилолов, α-пиколина и α-метилтиофена показано, что реакция при соответствующем подборе условий может служить для избирательного деметилирования ароматических углеводородов и гетероциклов. Из *м*- и *п*-ксилолов с выходом до 90% на прореагировавший углеводород получен толуол, причем реакция протекает без заметного углеобразования. Из *о*-ксилола получается больше бензола и больший удельный вес приобретает реакция полной конверсии.

Совместно с Л. И. Соваловой показано, что из α-пиколина при 415° получается около 50% пиридина и 10% исходного вещества расщепляется с образованием $NH_3$, $CO_2$ и $H_2$. Из α-метилтиофена в начале опыта с хорошим выходом образуется тиофен, но реакция быстро прекращается вследствие отравления сероводородом.

В случае мезитилена реакция протекает неизбирательно с быстрым отравлением катализатора. На 5%-ном никелевом катализаторе при 370° в катализате содержится до 50% *м*-ксилола и 12% бензольно-толуольной фракции. Однако активность катализатора снижается и на 140-й минуте опыта составляет 20% первоначальной.

Каталитическая конверсия ксилола и мезитилена под действием воды и каталитический гидрогенолиз (по данным Н. И. Шуйкина и Я. И. Денисенко) дают одни и те же продукты, образование которых является следствием расщепления связей $C_{ар} — C_{ал}$ под действием воды или водорода; участие

последних определяет состав газообразных продуктов. Аналогия в протекании реакций каталитических гидрогенолиза и конверсии углеводородов проявляется также в превращениях изомерных октанов, для которых в обоих случаях может происходить избирательное расщепление связей с $C_{перв.}—C_{втор.}$

Направление реакций расщепления под действием воды и водорода зависит прежде всего от структуры самого углеводорода. Мультиплетная адсорбция углеводорода с расщеплением вплоть до разрыва отдельных связей является, вероятно, стадией реакции, определяющей ее скорость. В случае конверсии и гидрогенолиза образующиеся свободные радикалы реагируют далее с водой и водородом.

Кинетические данные, полученные при изучении конверсии и гидрогенолиза циклогексана, этана и пиперидина, позволяют уточнить вывод об аналогии в механизме обеих реакций. Замечательным фактом является сравнительное постоянство констант $a$ и $b$ в уравнении $\lg k_0 = a\varepsilon + b$, найденных для конверсии и гидрогенолиза упомянутых веществ. Значения $\frac{1}{a} \cdot 10^{-3} \approx 2{,}7$ и $b \approx -0{,}5$, вероятно, характеризуют реакцию расщепления насыщенной углерод-углеродной связи независимо от условий и строения молекулы.

По некоторым нашим данным, энергия, выделяющаяся при адсорбции воды и водорода на катализаторе, входит в энергетический баланс реакции. Различие в этих эффектах проявляется в величинах энергий активации обеих реакций. Изменение концентрации воды в реакционной смеси по-разному влияет на кинетические характеристики гидрогенолиза и конверсии.

Уменьшение содержания никеля в катализаторе относительно сильнее уменьшает скорость гидрогенолиза.

---

# СТЕРЕОХИМИЯ И МЕХАНИЗМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ К НЕНАСЫЩЕННЫМ СОЕДИНЕНИЯМ В РАСТВОРАХ

**Е. А. Шилов, И. В. Смирнов-Замков, Г. А. Пясковитина, В. Г. Островерхов, Д. Ф. Миронова, Г. Ф. Дворко**

*(Институт органической химии АН УССР, Киев)*

Молекулы галогеноводородов HHal присоединяются к соединениям с двойной или тройной связью, следуя акцепторно-донорным схемам, где в качестве активных агентов выступают ионы, ионные пары или недиссоциированные молекулы. В зависимости от природы реагентов и растворителей реакции присоединения HHal развиваются по типу $(Д \rightarrow M) \rightarrow A$ или по типу $(A \leftarrow M) \leftarrow Д$. Анализ кинетики реакции присоединения дает возможность установить тип реакции или, иными словами, последовательность стадий, в которых на молекулу $M$ действуют акцепторный ($A$) и донорный ($Д$) агенты.

Если реакция начинается стадией действия донорного агента (тип $(Д \rightarrow M) \rightarrow A$), то ее кинетика выражается бимолекулярным уравнением $v = k_2[M][\mathrm{HHal}]$ или в присутствии соли MeHal — уравнением $v = k_2[M][\mathrm{HHal}] + k_2[M][\mathrm{MeHal}]$. В результате реакции всегда получается транс-аддукт.

Реакции этого типа наблюдаются только для соединений с тройной связью, активированной акцепторными группами (например, для эфиров ацетилендикарбоновой и замещенных ацетиленкарбоновых кислот). Олефины и их любые замещенные неспособны к присоединению таких слабых нуклеофильных агентов, как галогено-водороды (сами по себе или из смесей солей MeHal с органическими кислотами). Реакции типа $(Д \rightarrow M) \rightarrow A$ ускоряются факторами, которые усиливают электрофильность тройной связи и нуклеофильность молекул MeHal или HHal. С этим связаны такие ряды относительной скорости реакций присоединения:

$$\text{а) } CH_3O_2C - C \equiv C - CO_2CH_3 > H - C \equiv C - CO_2CH_3 >$$
$$> CH_3 - C \equiv C - CO_2CH_3 > C_5H_5 - C \equiv C - CO_2CH_3 > C_6H_5 - C \equiv CH;$$

б) $HJ > HBr > HCl$; в) $LiCl > HCl$, и другие.

В ионизирующих или поляризующих растворителях ($H_2O$, $CH_3OH$, $C_6H_6$) реакции типа $(Д \to M) \to A$ идут вообще быстрее, чем в неполяризующих (гексан). Однако это правило нередко нарушается в результате изменения условий сольватации при переходе от одного растворителя к другому.

Если в первой стадии присоединения действует электрофильный агент (тип $(A \leftarrow M) \leftarrow Д$), то скорость реакции выражается уравнениями третьего или псевдовторого порядка; в более или менее общем виде $v = k_3[M][HHal]^2 + k_3[M][HHal][MeHal]$. Скорость реакций этого типа находится в сложной зависимости от структурных и физико-химических факторов, потому что каждый фактор действует в двух стадиях реакции в прямо противоположных направлениях.

Так, замещение атомов водорода у двойной или тройной связи на положительные или отрицательные группы может давать один и тот же эффект ускорения. Влияние природы растворителя тоже трудно поддается учету, тем более что замена одного растворителя другим может вызвать смену типа реакции.

В результате реакций типа $(A \leftarrow M) \leftarrow Д$ образуются смеси цис- и транс-аддуктов в различных соотношениях. Чем больше соли MeHal содержится в реагирующей смеси, тем больше образуется транс-аддукта.

С другой стороны, стереонаправление присоединения зависит от температуры и от природы растворителя. С повышением температуры % цис-изомера в продукте реакции вообще падает, пока не достигнет некоторой постоянной величины. Температурный коэффициент скорости реакции по цис-схеме при более низких температурах мал, но с повышением температуры принимает постоянное значение. Анализ кинетических отношений показывает, что имеется два механизма цис-присоединения HHal, один из которых связан с образованием кольчатого комплекса строения

```
 \       /
  C ≡≡ C
 /  ·    ·.
H         Hal
 \        /
  Hal...H
```

Растворители могут очень сильно влиять на стереонаправление присоединения. Так, в бензоле и в 1,2-дибромэтане HBr дает с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты исключительно транс-аддукт (причем реакция идет по типу $(Д \to M) \to A$). В различных других растворителях (гексан,

уксусная кислота, нитрометан) HBr присоединяется по типу $(A \leftarrow M) \leftarrow Д$ и дает приблизительно поровну цис- и транс-аддуктов. В среде трихлоруксусной кислоты (в смеси с монохлоруксусной кислотой) образуется 93% броммалеинового эфира при 25° и только 60% — при 45°. В пропионовой кислоте образуется 15% цис-аддукта HBr при всех температурах от 0 до 80°.

Участие растворителей в реакциях присоединения HHal проявляется иногда в необычайно низких и даже отрицательных температурных коэффициентах скорости и соответствующих значениях кажущейся энергии активации.

Эти кинетические и стереохимические отношения находят объяснение в образовании комплексных соединений между реагентами и реагентов с растворителями. Для построения количественной теории кинетики присоединения HHal необходимо знать величины сродства между компонентами смеси. Однако тепловые эффекты образования промежуточных комплексов и константы соответствующих равновесий еще очень мало известны.

---

# СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА, ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА И МАГНИЙАЛКИЛИОДИДА К *о*- и *м*-ЦИКЛОГЕКСАНОНАМ

**А. А. Ахрем, А. В. Камерницкий**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Ранее по инициативе и под руководством акад. И. Н. Назарова были начаты систематические исследования по синтезу простейших аналогов кортикостероидов. Ввиду строгой стереоспецифической избирательности биологической активности кортикостероидов [активными являются гормоны с β-конфигурацией боковой цепи (П-цис-)] представляло интерес изучить на модельных примерах стереохимию введения кортикоидной боковой цепи в циклические кетоны. Для этой цели мы подробно исследовали стереохимию реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе *о*- и *м*-метилциклогексанонов (соотв. Iа и Iб).

IV А, Б — $KMnO_4$ → V А, Б — 1. $CH_2N_2$, 2. $LiAlH_4$ → VI А, Б

Iа — $HC{\equiv}CH$ → IV А, Б

VIII А, Б — $H_2O, H^+$ → V А, Б

VI А, Б — 1. $CH_3C_6H_4SO_2Cl$, 2. $LiAlH_4$ → VII А, Б

Iа — $HCN, KCN$ / $(CH_3)_2C(OH)CN$ → VIII А, Б

Iа — $CH_3MgJ$ → VII А, Б

При этом нами показано, что в случае *о*-метилциклогексанона (Iа) соотношение между цис- и транс-ацетиленовыми спиртами IV А, Б, образующимися по реакции Фаворского под давлением, равно 3 : 2, а соотношение цис- и транс-изомеров циангидринов VIII А, Б, полученных по реакции перецианирования, равно 4 : 1, тогда как при взаимодействии кетона Iа с $CH_3MgJ$ образуется транс-диметилциклогексанол в количестве, в три раза превышающем количество цис-изомера. Это указывает на то, что соотношение цис-транс-изомеров третичных спиртов зависит от механизма реакции, а также от условий проведения реакции (растворитель, давление, pH среды и др.).

*м*-Метилциклогексанол (Iб) в условиях реакции перецианирования образует смесь циангидринов IX А, Б с преимущественным содержанием транс-изомера (IX Б):

$CH_3$, O — Iб
$(CH_3)_2C(OH)CN$
$CH_3$, CN, OH — IX А,Б
$H_2O, H^+$
$CH_3$, COOH, OH — X А,Б
4 стадии
$CH_3$, $CH_3$, OH — XI А,Б
$CH_3MgJ$

Конфигурация полученных соединений была доказана сведением их к известной паре цис-транс-диметилциклогексанолов в XI А, Б и спектрами комбинационного рассеяния света. Для *м*-диметилциклогексанолов XI А, Б и родственных им веществ известное правило Ауэрса требует обращения.

Полученные экспериментальные данные указывают на то, что в случае *о*- и *м*-циклогексанонов присоединение ацетилена и цианистого водорода протекает таким образом, что преимущественно образуется продукт реакции с аксиальным (осевым) расположением вошедшего заместителя (цис-изомеры IVA и VIIIA в случае *о*-метилциклогексанона и транс-изомер XIБ в случае *м*-метилциклогексанона). В этих реакциях стерический фактор, по-видимому, играет подчиненную роль и мало влияет на соотношение цис-транс-изомеров. Главную роль, по-видимому, играет полярный фактор.

В металлоорганическом синтезе, по-видимому, стерический фактор играет существенную роль. Реакция протекает с образованием преимущественно транс-изомера (диэкваториальная конформация).

# ПОВЕДЕНИЕ ДИАСТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ БРОМГИДРИНОВ И ДИБРОМИДОВ ПРИ РЕАКЦИЯХ SNa

Л. Д. Бергельсон, Л. П. Баденкова

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Проведенными кинетическими измерениями показано, что реакция бромгидринов типа (I) с тиофенолятом натрия

$$RCHBrCH(OH)R\ (I) + C_6H_5SNa \rightarrow RCH(SC_6H_5)CH(OH)R + NaBr$$

протекает в метаноле по бимолекулярному механизму, причем трео- и эритро-изомеры вступают в реакцию с различными скоростями. При 34° отношение полупериодов реакции трео- и эритро-форм составляет: для 2-бром-1,2-дифенилэтанола ($R = C_6H_5$) = 2; для 3-бром-1,4-диацетоксибутанола-2 ($R = CH_3COO$) = 1,4; для 3-бромбутанола-2 ($R = CH_3$) = 1,2. Таким образом, трео-изомеры реагируют быстрее эритро-соединений, причем разница в скоростях реакций возрастает с объемом заместителя R. Это явление может быть объяснено на основании конформационных представлений, если допустить, что диастереоизомерные бромгидрины реагируют не в обычной своей устойчивой конформации, а в конформации, в которой наименьший заместитель при соседнем углеродном атоме (в данном случае водород) располагается в одной плоскости с атакующим реагентом:

HO, Br, R, R, H, H; $C_6H_5SNa$
*трео*

R, OH, Br, R, H, H; $C_6H_5SNa$
*эритро*

В такой «реакционной конформации» заместители взаимно трансоидны в случае трео-бромгидринов и скошены в случае

эритрео-изомеров. Поэтому для эритро-изомеров требуется более высокая энергия активации.

Соответственно бромгидринам ведут себя также дибромиды типа $RCHBr{=}CHBrR$. Так, из двух диастереоизомерных дибромстильбенов только *dl*-изомер вступает в реакцию с тиофенолятом натрия, образуя 1-бром-2-фенилтио-1,2-дифенилэтан с т. пл. 74—75°, тогда как мезо-дибромстильбен переходит в стильбен. Различное поведение диастереоизомеров в данном случае вызвано тем, что реакционная конформация мезоформы требует скошенной ориентации двух фенильных групп, стерическое отталкивание которых велико:

Br $C_6H_5$ Br H $C_6H_5$ H $C_6H_5$ $C_6H_5SNa$ *dl* → Br H $C_6H_5$ $C_6H_5$ H $SC_6H_5$ *эритро* + NaBr

$C_6H_5$ Br Br H $C_6H_5$ H *мезо* ⇌ H $C_6H_5$ Br Br $C_6H_5$ H $\xrightarrow{2C_6H_5SNa}$ H $C_6H_5$ $C_6H_5$ H + $C_6H_5SSC_6H_5$ + 2NaBr

Мезо-dl-2,3-дибромбутандиолы-1,4, у которых заместители меньше, реагируют с тиофенолятом натрия нормально (хотя и с различной скоростью), образуя стереоизомерные 2,3-дифенилтиобутандиолы с т. пл. 77—79 и 95—96°.

Данные конформационного анализа указывают на то, что явление неодинаковой реакционной способности трео- и эритроизомеров при реакциях типа SNa носит общий характер и должно обнаружиться также и в других рядах стереоизомеров.

## КОНФИГУРАЦИЯ И СВОЙСТВА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

**А. К. Плисов**

*(Одесский институт пищевой промышленности)*

С целью исследования зависимости между конфигурацией этиленовых кислот и их способностью к взаимодействию с некоторыми агентами были синтезированы разнообразные по составу и строению эфиры кротоновой, коричной, фурилакриловой, олеиновой и других мононепредельных кислот и их геометрические изомеры.

Опыты гидрирования, окисления, галоидирования и роданирования цис-форм непредельных кислот и их эфиров убеждают в том, что эти формы во всех случаях более активны, чем транс-формы, а при омылении эфиров, наоборот, более активными оказались транс-формы. Спиртовый радикал у эфиров изученных кислот влияет на реакции по двойной связи в большей мере у транс-форм, а при омылении у цис-форм. Увеличение объема спиртового радикала в некоторых случаях может способствовать замедлению реакции. В соответствии с пространственными представлениями и полученными нами данными опытов изокротоновая, ангеликовая, аллофурилакриловая, коричная, олеиновая, петрозелиновая и эруковая кислоты и их эфиры имеют цис-конфигурацию, а кротоновая, тиглиновая, фурилакриловая, элаидиновая, петрозэлаидиновая и брассидиновая кислоты и их эфиры соответствуют транс-форме.

---

# СТЕРЕОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИЗА

**Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Проведение каталитических реакций с соединениями, имеющими сложную пространственную структуру, может явиться новым стереохимическим методом изучения природы активных центров катализаторов.

Не менее перспективно изучение механизма катализа, особенно в отношении катализаторов на носителях, с помощью оптически активных соединений. Механизм асимметрического катализа получает количественную оценку путем определения относительных адсорбционных коэффициентов обоих оптических антиподов на одном дисимметрическом катализаторе или одного антипода на энантиоморфных катализаторах. Последний случай изучен нами на примере рецемизации (-)-вращающего 2-метилбутанола на металлических катализаторах, нанесенных на правый или левый кварц. В зависимости от примененного носителя величины адсорбционных коэффициентов изменяются. Изучение механизмов асимметрического катализа представляет интерес как с точки зрения моделирования асимметризующего действия ферментов, так и в теоретическом отношении.

---

# О НЕКОТОРЫХ ПРИНЦИПАХ ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К АЦЕТИЛЕНУ

**Р. М. Флид**

*(Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова)*

Для присоединения различных молекул НХ (где X — Cl, Br, J, CN, $CH_3COO$, OH и др.) к ацетилену катализатор должен обладать способностью к активации обоих компонентов реакции — не только ацетилена, но и присоединяемой к ней молекулы аддeнда.

При выборе катализатора необходимо учитывать его способность к комплексообразованию как с ацетиленом, так и с молекулой аддeнда НХ. Существенную роль имеет и соотношение реагирующих исходных компонентов $C_2H_2 : HX$. В избытке должен быть взят тот компонент, который в конкретных условиях синтеза отличается меньшим сродством к катализатору.

На основе анализа свойств различных солей металлов, ионы которых обладают 18-электронной оболочкой, их способности к комплексообразованию с ацетиленом и различными аддендами НХ и изменению этих свойств с температурой, показана возможность подхода к выбору катализаторов для различных процессов — гидрогалоидирования, гидроцианирования, гидратации ацетилена и т. д. В частности, показана принципиальная возможность жидкофазной гидратации ацетилена с применением нертутных солей в качестве катализаторов.

Рассмотрение механизма приводит к принятию тройного активного комплекса ацетилен-катализатор-адденд. В зависимости от реакции и условий проведения процесса скорость его определяется в одних случаях активацией исходных компонентов, в других — превращением промежуточного активного комплекса.

# ГИДРАТАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА В УКСУСНЫЙ АЛЬДЕГИД ПРИ ПОМОЩИ МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

**И. К. Христич**

*(Ростовский-на-Дону гос. педагогический институт)*

Нами найдено, что при разложении ацетиленистой меди фосфорной или серной кислотой выделяется наряду с ацетиленом и значительное количество уксусного альдегида.

Известно, что закись меди, растворяясь в серной кислоте, образует медный купорос и металлическую медь. Однако если при этом вводить в реакцию и ацетилен, то будет получаться только ацетиленистая медь, которая при нагревании раствора будет давать значительное количество уксусного альдегида. Мы провели ряд сравнительных опытов по получению уксусного альдегида как при помощи ртутного катализатора (по М. Г. Кучерову), так и при помощи медного катализатора.

При пропускании ацетилена со скоростью 6—8 *л/час* через 100 *мл* децинормального раствора ртутного катализатора в 18%-ной серной кислоте при температуре 102—105° выход уксусного альдегида составил 78—85% на прореагировавший ацетилен и около 7—8% на пропущенный.

При пропускании того же количества ацетилена и с той же скоростью через 100 *мл* децинормального раствора медного катализатора в 36%-ном растворе серной кислоты при 112—115° выход уксусного альдегида составил 95—98% на прореагировавший ацетилен и около 10—11% на пропущенный. Увеличение скорости тока ацетилена в два раза при работе с медным катализатором не отражается на выходе уксусного альдегида. При проведении этой же реакции с ртутным катализатором ртуть при большой скорости тока ацетилена, восстановившись, отгоняется в значительном количестве в виде мелкой эмульсии. При этом несколько снижается выход альдегида и загрязняется металлической ртутью готовый продукт. Уменьшение скорости пропускания ацетилена через медный катализатор ведет к снижению выхода уксусного альдегида. Продол-

жительность «жизни» обоих катализаторов примерно одинакова. При прибавлении к медному катализатору небольшого количества железоаммиачных квасцов, а к пропускаемому ацетилену 5—10% кислорода значительно удлиняется срок действия медного катализатора. Технические усовершенствования могут еще значительно повысить возможности медного катализатора.

При гидратации ацетилена в уксусный альдегид при помощи медного катализатора реакцию можно вести при очень большой скорости.

Полученные нами экспериментальные данные позволяют ставить вопрос о замене в реакции М. Г. Кучерова ртутного катализатора на медный.

# ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ПАРОФАЗНОЙ ГИДРАТАЦИИ АЦЕТИЛЕНА В УКСУСНЫЙ АЛЬДЕГИД

**Ю. А. Горин, И. К. Горн**

*(Всес. научно-исследовательский институт синтетического каучука, Ленинград)*

Исследованы каталитические свойства ряда фосфорнокислых солей в реакции парофазной гидратации ацетилена в уксусный альдегид. Оказалось, что фосфаты меди, кадмия и цинка обладают значительной активностью в процессе парофазной гидратации ацетилена, тогда как фосфорнокислые соли кальция, стронция, бария, алюминия, железа, никеля и олова неактивны.

Электронная структура атомов Cu, Zn, Cd, входящих в состав активных фосфатов, характеризуется заполненностью подгруппы d электронного слоя, в то время как во внешнем слое имеются только s-электроны, а p-электроны отсутствуют. Решающее значение, по-видимому, имеет полное число электронов подгруппы d, которое, вероятно, сохраняется при переходе элемента в иное состояние. Металлы, имеющие в подгруппе d менее 10 электронов (Fe, Ni) или не имеющие их вовсе (Al, Sr, Ba), дают неактивные фосфаты. С наличием во внешнем слое атома олова p-электронов, даже при заполнении подгруппы d, связано отсутствие активности его фосфата.

Вышеуказанной особенностью строения электронной оболочки, кроме Cu, Zn и Cd, отличаются только Ag, Au и Hg. Фосфаты золота неизвестны и работа с ними не проводилась. При испытании фосфата ртути в качестве катализатора парофазного процесса (при 320—330°) положительных результатов получено не было вследствие полного восстановления соли до металлической ртути. Однако соли двухвалентной ртути, как известно, являются превосходными катализаторами гидратации ацетилена в жидкой фазе. Разложение соли и выделение серебра наблюдалось также при испытании фосфата серебра.

Применение металлических цинка и кадмия показало, что одни металлы процесса гидратации ацетилена не катализируют.

Таким образом, катализаторами для этой реакции могут быть только вещества ионного характера с определенным строением электронной оболочки.

Отсутствие каталитической активности у фосфата серебра и солей одновалентной ртути и весьма низкая активность в процессе парофазной гидратации ацетилена солей одновалентной меди позволяют предположить, что одновалентные катионы, даже при указанном строении электронной оболочки, процесса гидратации ацетилена не катализируют. Таким образом, катионы, способные активизировать ацетилен в процессе его гидратации, должны быть двухвалентными.

Процесс активации ацетилена под влиянием катиона кристаллической решетки заключается в образовании (путем возникновения связи с помощью перехода $\pi$-электронов ацетилена к катиону решетки) неустойчивого поверхностного полярного комплекса, имеющего положительный заряд у атома углерода. При взаимодействии этого комплекса с поляризованной частицей воды происходит ее присоединение с регенерацией катиона и образованием винилового спирта, который далее изомеризуется в альдегид:

$$\overset{\oplus}{Cd} + CH{\equiv}CH \longrightarrow Cd \leftarrow - CH{=}\overset{\delta\oplus}{CH} \xrightarrow{+HOH} \overset{\oplus}{Cd} + CH_2{=}CHOH \longrightarrow CH_3{-}CHO$$

Показано, что влияние аниона менее значительно, чем влияние катиона, и обнаруживается лишь при наличии активного катиона.

# КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА С РАСТВОРАМИ CuCl — MCl И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ

**И. М. Долгопольский, А. Л. Клебанский, З. А. Доблер**

*(Всес. научно-исследовательский институт синтетического каучука, Ленинград)*

Ранее было установлено значение образования комплексных соединений ацетиленовых углеводородов с растворами CuCl — MCl в каталитических реакциях полимеризации ацетилена в винилацетиленовые углеводороды и подтвержден ионный механизм этих реакций.

Образование комплексных соединений ацетиленовых углеводородов было нами показано: по изменению окраски растворов CuCl — MCl и осадков; по значительному повышению растворимости ацетилена и винилацетилена в растворах CuCl—MCl при одновременном повышении растворимости CuCl; по образованию кристаллических осадков, содержащих в своем составе комплексно-связанные ацетиленовые углеводороды.

Образование комплексных соединений $C_2H_2$ и $C_4H_4$ с компонентами растворов CuCl — MCl подтверждается также повышением концентрации водородных ионов при растворении ацетиленовых углеводородов.

Выделены в индивидуальном состоянии комплексные соединения ацетилена с CuCl — $NH_4Cl$ и показано, что они имеют состав $2C_2H_2 \cdot 6CuCl \cdot 3NH_4Cl$ и $C_4H_4 \cdot 2CuCl \cdot 3NH_4Cl$.

Показано, что состав комплексных соединений в растворах CuCl — MCl изменяется в зависимости от условий их образования.

Исследованы комплексные соединения ацетилена, полученные из растворов CuCl — $CH_3NH_3Cl$, и установлен их состав: $2C_2H_2 \cdot 4CuCl \cdot CH_3NH_3Cl$.

Установлено, что существует симбатная зависимость между способностью комплексных соединений к ионизации и катали-

тической активностью растворов. Последняя возрастает с увеличением концентрации активного комплекса, характеризуемого по увеличению степени ионизации. В отсутствии воды процесс полимеризации ацетилена в комплексно-связанном состоянии не происходит.

Состав и свойства комплексных соединений ацетилена и винилацетилена и их каталитическая активность зависят также от природы катиона в $MC^{+}l^{-}$. Растворимость CuCl и ацетиленовых углеводородов, степень ионизации и активность в процессе полимеризации ацетилена снижаются с увеличением силы поля катионов в следующей последовательности:

$$NH_4^+ > K^+ > Mg^{++} > Al^{+++};$$

соответственные силы поля: 0,48; 0,60; 3,3; 2,9. Катионы, образуемые аминами, влияют на свойства комплексных соединений и количественную активность соответственно их полярности, характеризуемой константами диссоциации: чем больше полярность аминов, тем меньше активность каталитических растворов, полученных на их основе в процессе полимеризации.

Влияние природы катионов объясняется их поляризующим действием на ацетиленовые углеводороды.

Большое влияние на состав и свойства комплексных соединений ацетилена и винилацетилена оказывает содержание HCl в растворах CuCl — MCl: с увеличением концентрации HCl уменьшается степень ионизации, каталитическая активность в направлении полимеризации и состав комплексных соединений.

При взаимодействии винилацетилена с насыщенным раствором CuCl в 10%-ной соляной кислоте был выделен комплекс состава $CuCl \cdot C_4H_4$, в 20%-ной соляной кислоте — состава $(CuCl)_2 \cdot C_4H_4$.

При действии HCl на комплекс $(CuCl)_2 \cdot C_4H_4$ замещается на HCl ~ 50% винилацетилена с образованием тройного кристаллического комплекса состава $(CuCl)_4 \cdot (C_4H_4) \cdot HCl$.

При действии HCl на комплекс состава $(CuCl) \cdot (C_4H_4)$ также образуется тройной комплекс, примерно такого же состава.

Можно полагать, что тройные комплексы $C_4H_4$, CuCl и HCl являются промежуточными соединениями, катализирующими процесс гидрохлорирования винилацетилена в хлоропрен.

---

# ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРНОКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРАТАЦИИ ЭТИЛЕНА

**Э. М. Каганова, А. А. Введенский, Т. Е. Шахова, А. Е. Паниткова, А. Р. Перельман**

*(Ленинградский научно-исследовательский институт по переработке нефти и получению искусственного жидкого топлива)*

Промышленным катализатором процесса гидратации этилена с получением этилового спирта служит фосфорная кислота, нанесенная на алюмосиликатный или силикагелевый носитель. Изучение связи между пористой структурой носителя и активностью катализатора показало, что катализаторы, нанесенные на алюмосиликаты и силикагели, удельная поверхность и пористая структура которых изменяются в весьма широких пределах, имеют одинаковую активность.

Причина этого заключается в том, что в условиях процесса гидратации этилена структура силикагелей и алюмосиликатов быстро изменяется. Удельная поверхность снижается в десятки раз, диаметр пор укрупняется и поры $d < 400$ Å исчезают вовсе. В результате уже через несколько часов устанавливается некоторая постоянная структура, не зависящая от структуры исходного носителя. Изменение структуры силикагелей и алюмосиликатов происходит под влиянием водяного пара высокого давления при 280—300°. Контрольные опыты, заключавшиеся в выдерживании образцов силикагеля и алюмосиликатов в автоклаве в атмосфере водяного пара при 300° и давлении 80—85 *ат*, показали, что в этих условиях происходит изменение структуры носителей, полностью аналогичное изменению структуры катализатора в условиях гидратации этилена. В результате такой обработки уже через 25 часов удельная поверхность всех образцов снижается до 3—5 $м^2/г$, диаметры пор увеличиваются, а наиболее мелкие поры исчезают. Характер структуры всех изученных носителей после обработки паром одинаков и не зависит от структуры исходного носителя. Активность катализатора, приготовленного нанесением фосфорной кислоты на носители, обработанные предварительно водяным паром, не отличается от активности катализаторов, нанесенных на исходные но-

сители, не обработанные паром. Таким образом, одинаковая активность катализаторов, нанесенных на носители с разной структурой, явно связана с тем, что в условиях реакции носители приобретают одинаковую структуру.

Полученные результаты позволяют рекомендовать в качестве носителя для фосфорнокислотного катализатора гидратации отработанный крекинг-катализатор, выгружаемый из реакторов каталитического крекинга с неподвижным контактом.

Алюмосиликаты и силикагели не являются инертными носителями для фосфорной кислоты. Алюмосиликаты как хорошие ионообменники при нанесении на них фосфорной кислоты замещают обменоспособные ионы алюминия на ионы водорода. Менее реакционноспособный алюминий, оставшийся в составе алюмосиликата, связывается с фосфорной кислотою в процессе гидратации при 270—290° с образованием каталитически неактивного фосфата алюминия. Таким образом, как при приготовлении катализатора, так и в процессе его работы, значительная часть нанесенной на катализатор фосфорной кислоты расходуется на реакцию с алюминием, входящим в состав алюмосиликата.

В условиях реакции гидратации фосфорная кислота заметно реагирует также и с кремнекислотой, образуя кремнефосфаты, растворимые в кипящей воде и легко гидролизующиеся, и соединения, не растворимые в кипящей воде. Первые обладают значительной каталитической активностью, вторые не активны. Повышение температуры до 500—550° резко ускоряет реакцию между фосфорной кислотой и кремнекислотой носителя и уже после 2-часового нагревания при 550° в катализаторе не остается свободной фосфорной кислоты. При этом образуются главным образом растворимые кремнефосфаты и катализатор сохраняет 70—75% своей первоначальной активности.

Проделанная работа позволила сделать следующие практические выводы:

а) Применение алюмосиликатов в качестве носителей для фосфорной кислоты не целесообразно, так как приводит к повышенному расходу фосфорной кислоты. С этой точки зрения следует рекомендовать в качестве носителя силикагель.

б) Образование, в результате реакции между фосфорной и кремниевой кислотами при 500—550°, каталитически активных кремнефосфатов позволяет предложить упрощенный метод регенерации катализатора без выгрузки его из реакционного аппарата, заключающийся в удалении продуктов полимеризации этилена, отложившихся на катализаторе, обработкой водяным паром при 280—300° и атмосферном давлении, выжиге остаточного углерода в токе воздуха при 500—550° и дополнительном нанесении на катализатор фосфорной кислоты инжектированием ее в реактор.

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПАРОФАЗНОЙ ГИДРАТАЦИИ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ НА ТРЕХЗАМЕЩЕННОМ ФОСФОРНОКИСЛОМ КАЛЬЦИИ

**В. З. Шарф, Л. Х. Фрейдлин**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Изучена каталитическая активность трехзамещенного фосфата кальция в реакциях парофазной гидратации окисей пропилена и этилена и гидролитического расщепления алкил- и арилвиниловых эфиров в зависимости от температуры (130—280°), времени контакта (3—14 сек.) и избытка воды.

Результаты показывают, что трехзамещенный фосфорнокислый кальций является активным и селективно-действующим катализатором реакции гидратации окисей в паровой фазе.

Оптимальные условия процесса: температура 200—240°, время контакта 5—9 сек. и молярное отношение вода : окись — 19 : 1. При оптимальном режиме процесса катализатор может работать много часов без регенерации, обеспечивая высокий выход гликоля (90—95% на прореагировавшую и 50—57% на пропущенную окись). Полигликолы образуются в незначительном количестве. Образование альдегидов не превышает 2—3%.

Полученные данные позволяют предполагать, что гидратация окисей в присутствии фосфата кальция протекает по тому же механизму, что и в жидкой фазе в присутствии $H^{\cdot}$- и $OH^{-}$-ионов.

Выявленная стабильность и специфичность действия фосфатного катализатора, возможно, позволит использовать его в практике.

Трехзамещенный фосфорнокислый кальций успешно катализирует также годролитическое расщепление простых виниловых эфиров. Винилбутиловый эфир уже при 140° и шестикратном избытке воды (молярном) практически нацело превращается в ацетальдегид и бутиловый спирт. Винилфениловый эфир взаимодействует с водой значительно труднее, чем алкилвиниловый эфир: при 300° выход фенола и ацетальдегида составляет 75—80% теоретического.

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ АМИНОКИСЛОТ И АМИНОВ В РЕАКЦИЯХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**А. А. Ясников, К. И. Матковский**

*(Институт органической химии АН УССР, Киев)*

Исследована кинетика реакций энолизации, конденсации альдегидов и кетонов и ацетилирования при участии простейших аминокислот и аминов в разбавленных растворах, невысоких температурах и различных значениях pH. Исследованные реакции могут служить моделями некоторых биохимических превращений, совершающихся при действии энзимов и коэнзимов.

В реакциях энолизации гликокол и другие аминокислоты выполняют функции переносчиков протонов. Скорость энолизации кетонов и альдегидов в присутствии фосфатной буферной соли описывается уравнением

$$v = k[M]\Gamma\Gamma^{-} + k'[M]\Gamma^{-}[H_2PO_4^{-}], \qquad (1)$$

где $M$ — карбонильное соединение, $\Gamma^-$ — концентрация $NH_2CH_2CO_2^-$ и $\Gamma$ — концентрация $NH_3^+CH_2CO_2^-$.

Это приводит к представлению, что в тримолекулярной реакции, описываемой уравнением (1), гликоколат-ион $\Gamma^-$ выполняет функции протонакцептора, а биполярный ион $\Gamma$ и $H_2PO_4^-$ служат протонодонорами.

```
 -O       O
   \    /   \
    PO       C
    |        |
    O        C
     \      /
      H...NH2
      ↑     ↘
      O      H
      ‖     /
  R — C — CHR
```

Этаноламинофосфат, в молекуле которого присутствуют одновременно амино- и фосфатная группы, как катализатор энолизации превосходит по действию смесь гликокола и фосфатной соли, что указывает на перевес протона в циклическом переходном комплексе. В реакциях конденсации альдегидов с соединениями, содержащими активные метиленовые группы, действует другой механизм. Установлено, что аминокислоты и вторичные амины с альдегидами образуют имины строения $R - CH = N^{+}HCH_2CO_2^{-}$, которые являются промежуточными соединениями в конденсациях альдегидов. Наряду с этим другая молекула аминосоединения выполняет функции протонакцептора, возбуждая конденсацию образовавшихся иминов с веществами, содержащими активные метиленовые группы.

Реакция кротонизации масляного альдегида в присутствии гликокола проходит, минуя стадию алдоля, с участием двух молекул аминокислоты. Кинетическое уравнение этой конденсации

$$v = k\,[M]^2\,\Gamma^{-}\Gamma \qquad (2)$$

соответствует переходному комплексу

$$\begin{array}{ccc} {}^{+}NHCH_2CO_2^{-} & & CHO \\ /\!\!/ & & / \\ C_3H_7C & \leftarrow - - - - - - - & CH \\ \diagdown & & | \quad \diagdown \\ H & & | \quad C_2H_5 \\ & & H \leftarrow NH_2CH_2CO_2^{-} \end{array}$$

Как катализатор гликокол в этой реакции весьма эффективен. В разбавленных водно-спиртовых растворах с концентрациями масляного альдегида 0,1 *моль/л,* гликокола 0,05 *моль/л* при pH 7,5 при 50° реакция заканчивается приблизительно в 10 раз быстрее, чем при действии 10% KOH на чистый масляный альдегид при той же температуре, как это рекомендовано в прописях для приготовления β-метил-α-этилакролеина.

В некоторых реакциях конденсаций альдегидов совместно с аминокислотами в качестве катализаторов участвуют соли фосфорной кислоты. Такой каталитический эффект обнаружен в реакции распада бензальмалонового эфира, которая проходит по схеме

$$C_6H_5CH = C(CO_2R) \rightleftarrows C_6H_5CH - CH(CO_2R) \rightleftarrows$$

(к $C_6H_5CH$ первой формулы присоединяется $NH_2CH_2CO_2^{-}$; во второй формуле при $C_6H_5CH$ — $NHCH_2CO_2^{-}$, к $CH(CO_2R)$ присоединяется $H_2PO_4^{-}$)

$$\rightleftarrows C_6H_5CH + CH_2(CO_2R)_2 + HPO_4^{--}$$

(при $C_6H_5CH$ двойной связью — $NHCH_2CO_2^{-}$)

Совместное действие молекул гликокола и солей слабых кислот наблюдается в реакции переноса ацетильной группы от S-ацетилтиогликолевой кислоты к аминам.

Значительный каталитический эффект солей фосфорной кислоты по сравнению с другими солями слабых кислот, вероятно, связан с образованием циклического переходного комплекса:

```
                         O
                         ‖
                    CH3C — S — CH2CO2⁻
                      ↗      ↘
      ⁻O2CCH2HN              H
                |              |
                H              O
                  ↖          /
                    O — P
                        ‖  \
                        O   OH
```

Таким образом, установлены две функции, которые аминокислоты выполняют в различных реакциях карбонильных соединений, катализируемых аминокислотами: 1) перенос протонов; 2) образование иминов, являющихся активными промежуточными продуктами реакции.

# О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ В РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

**А. А. Петров**

*(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)*

Изучение реакций винилацетиленовых углеводородов с некоторыми, преимущественно электрофильными, реагентами, предпринятое автором в последние годы с группой сотрудников (Ю. И. Порфирьева, Х. В. Бальян, Н. П. Сопов, Е. А. Лепорская, К. Б. Ралль, А. Т. Трощенко и др.), позволило установить ряд закономерностей во влиянии на порядок присоединения природы аддендов и строения углеводородов.

Далее нами изучены реакции присоединения электрофильных, нуклеофильных и радикальных реагентов. Установлено, что в реакциях винилацетиленовых углеводородов с хлоридами наблюдаются те же закономерности, что и в случае присоединения брома. Винилацетилен и пропилацетилен присоединяют хлорид в 1,4-положении и по тройной связи, винилалкилацетилены и изопропенилацетилен — по двойной связи (Ю. И. Порфирьева).

При исследовании порядка присоединения воды и спиртов была обнаружена (совместно с Б. С. Купиным) новая своеобразная закономерность. В то время как алкенилацетилены и изоалкенилацетилены присоединяли названные реагенты в том же порядке, что и галогеноводороды, в случае винилалкилацетиленов наблюдалась различная ориентация этих аддендов:

$$R-C\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{HHlg} R-CH=C=CH-CH_2Hlg \text{ или } R-CH=CHlg-CH\equiv CH_2$$

$$R-C\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{HOR} R-COR=CH-CH=CH_2$$

Свободные радикалы в реакции винилалкилацетиленов с натрием и бромистыми алкилами давали преимущественно 1,4-продукты, т. е. алленовые углеводороды (Е. А. Лепорская).

Для объяснения закономерностей в реакциях присоединения винилацетиленовых углеводородов ранее было высказано предположение о возможности смещения электронного облака под влиянием радикалов в ту же или обратную сторону по отношению к смещению в незамещенной винилацетиленовой системе

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \ (I) \quad R{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH \ (II) \quad CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}R \ (III)$$

$$CH_2{=}C(CH_3){-}C{\equiv}CH \ (IV)$$

Это предположение в настоящее время подтверждено экспериментально путем измерения дипольных моментов различным образом построенных винилацетиленов (совместно с К. С. Мингалевой). Установлено, что дипольные моменты винилалкил-(III) и изоалкенилацетиленов (IV) понижены, а дипольные моменты алкенилацетиленов повышены по сравнению с незамещенным винилацетиленом.

В результате проведенной работы автор пришел к выводу, что обнаруженные закономерности в реакциях присоединения связаны с их механизмом и устойчивостью переходного комплекса:

а) различия в порядке присоединения галогенов связаны с ионным (бром, хлориод) или радикальными (йод) характером реакции;

б) особенности в порядке присоединения галогенов и галогеноводородов можно связать со способностью тройной связи давать П-комплекс с протоном и невозможностью образования подобных комплексов с галогенами;

в) различия в ориентации по отношению к сопряженной системе воды, спиртов и галогеноводородов, по-видимому, определяются перераспределением электронной плотности в сопряженной системе в зависимости от характера атакующей частицы.

Накопленный экспериментальный материал по реакциям присоединения винилацетиленов представляет, по мнению автора, общий интерес для развития теории непредельности, так как позволяет делать выводы о характере взаимодействия между свободными электронами двойной и тройной связей и электронами окружающих σ-связей в винилацетиленовой системе.

# ЗНАЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

**Б. В. Тронов**

*(Томский политехнический институт)*

Многие реакции органической химии начинаются с комплексообразования. Благодаря взаимному влиянию атомов свойства соединившихся в промежуточный комплекс молекул могут резко отличаться от свойств тех же молекул вне комплекса.

Влияние комплексообразования на направление и скорость реакций галогенирования ароматических соединений, нитрования и реакции Фриделя и Крафтса в настоящее время детально изучается.

При замещении галогенами водорода при углеродных атомах бензольного кольца и синтеза Фриделя-Крафтса активация реагирующих веществ может быть параллельной или последовательной. В первом случае катализатор присоединяется в отдельности к бензолу и другому реагенту, и эти два комплекса вступают во взаимодействие между собой. По такому механизму идет, например, реакция с галогеналкилами и, вероятно, хлорирование и бромирование бензола в присутствии галогенидов железа или алюминия.

Как показали наши опыты, тип активации при синтезах по Фриделю и Крафтсу можно определять при помощи пятихлористой сурьмы. Она энергично хлорирует бензол, что исключает параллельную активацию. При прибавлении $SbCl_5$ к смеси бензола с реагентом, требующим параллельной активации, например, хлористым бутилом, в количестве, меньшем 1 моля на моль $C_4H_9Cl$, бензол совсем не прореагировал, а при большем количестве прошло хлорирование. При синтезах с последовательной активацией $SbCl_5$ является сильным катализатором.

По механизму последовательной активации идет бромирование бензола в присутствии пиридина и иодирование фенола в присутствии пиридина и других третичных аминов.

Нитрование бензола азотной кислотой или нитрующей смесью начинается, вероятно, с образования димера азотной кислоты или комплекса ее с серной кислотой, которые дают нитрониевый катион. Он комплексно присоединяется к бензолу, затем образуется нитробензол в виде комплекса с протоном. Если же на бензольно-нитрониевый комплекс подействовать третьим реагентом, то вместо водорода может стать не $NO_2$, а другой заместитель, а комплексно связанный нитроний оторвется, подействовав только в качестве катализатора. Так идет реакция иодирования, причем сам иод (также бром, но не хлор) тоже активируется, по-видимому, благодаря переходу в $JNO_3$.

Прибавление к $HNO_3$ воды, уксусной кислоты, нитробензола мешает образованию $(HNO_3)_2$ и нитрония и ведет при гомологах бензола к нитрованию боковой цепи. При нагревании нитробензола с пиридиний-нитратом до температуры выше 200° мы получили только пара-динитробензол. Можно полагать, что выделившийся при высокой температуре мономер $HNO_3$ прореагировал по атомно-радикальному типу.

# НОВЫЙ ТИП КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ: КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ В НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

**М. Я. Крафт, В. В. Катышкина**

*(Всес. научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе, Москва)*

Реакция хлорангидридов неорганических и органических кислот ($POCl_3$, $SOCl_2$, $PCl_3$, $RCOCl$) с фенолами или карбоновыми кислотами в значительной мере ускоряется в присутствии незначительных количеств нейтральных солей, даже таких, как NaCl, KCl и т. д. В некоторых случаях в присутствии нейтральных солей вступают в реакцию такие соединения, которые в обычных условиях не реагируют. Каталитическое действие нейтральных солей имеет гомогенный характер и обусловливается вводимым катионом, так как $Cl'$ в реакционной смеси всегда находится, что и позволяет назвать этот тип явлений катионным катализом. Каталитическое действие нейтральных солей было изучено на реакциях:

1. $ArOH + POCl_3 = ArOPOCl_2 + HCl$
2. $RCOOH + SOCl_2 = RCOCl + HCl + SO_2$
3. $RCOOH + PCl_3 = RCOCl + POCl + HCl$
4. $RCOOH + RCOCl = (RCO)_2O + HCl$
5. $ArOH + RCOCl = ArOCOR + HCl$

Разные катионы имеют разные активности, напр. реакция 1 протекает на 40% при добавлении $BaCl_2$ за 16 час., NaCl за 7 часов, KCl за 3 часа, KCl за 1 час, CsCl за 20 мин. и $FeCl_3$ за 15 мин.

Каталитическое действие в большой степени зависит от константы диссоциации первого компонента (фенола или карбоновой кислоты). В отсутствии катионов нитрофенолы не реагируют с $POCl_3$. В случае реакции карбоновых кислот с хлористым тионилом константа скорости реакции $CCl_3COOH$ от добавления KCl увеличивается в 30 раз, $CHCl_2COOH$ — в

6 Заказ № 1012

4,4 раза, а $CH_2ClCOOH$ — в 2,3 раза. В отсутствие катионов реакция $CCl_3COOH$ с $SOCl_2$ протекает столь медленно, что практически получать $CCl_3COCl$ этим путем невозможно, а в присутствии KCl хлорангидрид получается при 8-часовом нагревании с почти количественным выходом. Константа скорости реакции $PCl_3$ с $CCl_3COOH$ от добавления KCl увеличивается в 14, а с $CH_2ClCOOH$ — только в 4 раза. Реакции карбоновых кислот с их хлорангидридами, протекающие медленно, также ускоряются в присутствии нейтральных солей.

Эффективность каталитического действия нейтральных солей в большой степени зависит от диэлектрической постоянной компонента, взятого в избытке. Резкая зависимость каталитического действия нейтральных солей в этих реакциях от константы диссоциации первого (кислотного) компонента и от диэлектрической постоянной второго компонента указывает на ионный механизм каталитического действия нейтральных солей. Тот факт, что все эти реакции протекают гораздо энергичнее не со свободными фенолами или кислотами, а с их солями (фенолятами) позволяет предположить, что механизм каталитического действия нейтральных солей может быть объяснен образованием солей (фенолятов) или путем перераспределения катиона: $ArOH + NaCl \rightleftarrows ArONa + HCl$, или за счет того, что например, NaCl в растворителе, имеющем общий анион ($POCl_3$, $SOCl_2$ и др.), является основанием.

---

# О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИЗОБУТИЛЕНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

**В. В. Пигулевский, А. Л. Иоанесова**

*(Ленинградский институт киноинженеров)*

Исследование взаимодействия изобутилена в жидкой фазе с серной кислотой концентрации от 41 до 61% подтвердило наблюдения о наличии, наряду с образованием изобутил-серной кислоты, параллельного процесса прямой гидратации изобутилена. Количество поглощенного изобутилена на 1 моль кислоты доходило до 4 молей в случае 61,25%-ной и до 7 — в случае 41,27%-ной кислоты. Присутствующая в системе вода почти на 70% расходовалась на гидратацию изобутилена. Плотность и электропроводность продуктов реакции резко уменьшались с глубиной насыщения. Объем продуктов реакции по сравнению с исходным объемом серной кислоты увеличивался тем больше, чем концентрированнее кислота. Увеличение же объема находилось в линейной зависимости от глубины процесса.

На основании данных по изменению плотности продуктов реакции и увеличению объема их с глубиной процесса рассчитана плотность собственно продуктов реакции, находящихся в смеси со свободной серной кислотой. Полученные данные свидетельствуют о подчинении этих смесей правилу аддитивности, откуда следует, что изобутил-серная кислота и серная кислота гидратированы в одинаковой степени и что концентрация свободной серной кислоты с глубиной процесса остается постоянной.

Однородность процесса во всех его стадиях при наличии в продуктах реакции, наряду с изобутил-серной кислотой, различных количеств свободного спирта — триметилкарбинола, указывает на вероятность постепенной сольватации молекул изобутил-серной кислоты молекулами спирта.

На основании проведенного исследования предложена схема взаимодействия изобутилена в жидкой фазе с гидратированной серной кислотой, которая может быть действительна и для

аналогичных реакций с другими газообразными непредельными углеводородами:

$$изо\text{-}C_4H_8 + H_2SO_4 \cdot nH_2O \rightleftarrows C_4H_9OSO_2OH \cdot nH_2O$$

$$изо\text{-}C_4H_8 + C_4H_9OSO_2OH \cdot nH_2O \rightleftarrows C_4H_9OSO_2OH \cdot C_4H_9OH \cdot (n-1)\, H_2O$$

$$изо\text{-}C_4H_8 + C_4H_9OSO_2OH \cdot C_4H_9OH\, (n-1)\, H_2O \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows C_4H_9OSO_2OH \cdot C_4H_9OH \cdot (n-2)\, H_2O \text{ и т. д.}$$

Одновременное образование алкилсерной кислоты и соответствующего спирта объясняется по данной схеме единым процессом присоединений непредельного углеводорода к гидратированному сернокислотному комплексу, причем образование спирта идет через стадию карбониевого иона.

---

# О СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ Н. БУТИЛЕНОВ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И ИЗВЛЕЧЕНИИ ВТОРИЧНОГО БУТИЛОВОГО СПИРТА ИЗ КИСЛОТНЫХ ЭКСТРАКТОВ ТРИКРЕЗИЛФОСФАТОМ

**В. В. Лобкина, М. А. Далин**

*(Баку)*

Считается, что продуктами взаимодействия олефинов с серной кислотой являются алкилсерные кислоты. Однако изучение состава кислотных экстрактов показало, что только часть вступивших в реакцию с $H_2SO_4$ олефинов связывается в моно- и диалкилсульфат, остальные олефины находятся в виде гидратированных комплексов спирта $(ROH_2)^+$ — «свободного спирта» и эфира $(R_2OH)^+$ — «свободного эфира».

Изучение влияния концентрации серной кислоты и степени ее насыщения на состав продуктов реакции с н. бутиленами показало, что в равновесных кислотных экстрактах молярное соотношение гидратированного комплекса и бутилсульфата соответствует молярному соотношению воды и моногидрата, т. е. с уменьшением концентрации кислоты увеличивается содержание гидратированного комплекса, а содержание бутилсульфата соответственно понижается.

В связи с этим возник вопрос о возможности извлечение «свободного спирта» органическими растворителями без стадии гидролиза. В качестве растворителя для извлечения вторичного бутилового спирта использовался трикрезилфосфат. Как было установлено, при контактировании 75%-ной кислоты со степенью насыщения $0{,}5\ \frac{\text{моля н.}C_4H_8}{\text{моль } H_2SO_4}$ с трикрезилфосфатом, содержащим 7% кислоты, извлекается $\sim 35\%$ спирта (от потенциального содержания), в результате чего насыщение кислотного экстракта от $0{,}5\ \frac{\text{моля н.}C_4H_8}{\text{моль } H_2SO_4}$ снижается до $0{,}3\ \frac{\text{моля н.}C_4H_8}{\text{моль } H_2SO_4}$. Так как кислота при этом выделяется почти полностью и не изменяет своей

концентрации, она может быть возвращена на абсорбцию и вновь насыщена до $0,5 \frac{\text{моля н.}C_4H_8}{\text{моль } H_2SO_4}$.

Извлечение вторичного бутилового спирта из кислотных экстрактов органическими растворителями (в частности, трикрезилфосфатом) целесообразно осуществлять, когда в качестве исходного сырья для синтеза спирта используется бутан-бутиленовая фракция газов термического крекинга, содержащая ~30% н. бутиленов. При этом в результате абсорбции получаются кислотные экстракты насыщением не выше чем $0,6 \frac{\text{моля н.}C_4H_8}{\text{моль } H_2SO_4}$.

---

# РАДИОАКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ. ДЕГИДРАТАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА НАД СУЛЬФАТАМИ МАГНИЯ И НАТРИЯ

**А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. Е. Михайленко**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова; Институт физической химии АН СССР, Москва)*

За последние годы появилось несколько работ, в которых облучение гамма-лучами или нейтронами использовалось для воздействия на процессы гетерогенного катализа. Наблюдаемые явления объяснялись изменениями, происходящими в кристаллической решетке катализатора при его предварительном облучении.

В настоящем исследовании источником ионизирующего излучения для реакции гетерогенного катализа газообразных веществ служил сам катализатор, содержавший различные количества радиоактивного изотопа, бета-излучателя. В качестве объекта исследования была взята реакция каталитической дегидратации циклогексанола над сульфатами магния и натрия, в которых сера была заменена различными количествами радиоактивной серы — $S^{35}$.

Исследование проводилось в каталитическом приборе проточного типа со вставным реактором. Радиоактивные препараты готовились из неактивного сульфата магния и добавки радиоактивного по сере сульфата натрия совместно со стабильным сульфатом натрия в качестве носителя. Отношение $S^{35}$ к обычной сере составляло $1{,}8 \cdot 10^{-10}$. Для получения сравнимых результатов были приготовлены радиоактивные и нерадиоактивные катализаторы с одним и тем же содержанием сульфата натрия, в одном случае — стабильного, в другом — радиоактивного.

Кинетические опыты по дегидратации циклогексанола проводились в интервале температур 355—415° с постоянной объемной скоростью циклогексанола, равной 0,4 мин.$^{-1}$. Постоянная каталитическая активность устанавливалась после трех часов

работы, что подтверждалось воспроизводимостью степени превращения циклогексанола при одной и той же температуре. В приборе после приемника помещался интенсиметр меченых атомов ИМА-1, который не показал наличия радиоактивных загрязнений в продуктах реакции.

Установлено, что радиоактивное излучение катализатора немного снижает энергию активации реакции, но заметно изменяет его каталитическую активность, как видно из таблицы, в которой цифрами со звездочкой обозначены радиоактивные катализаторы.

| № катализатора | Характеристика катализаторов. Содержание $Na_2SO_4$, вес. % | Абсолютная активность, *мк/г* | Кажущаяся энергия активации, *ккал* | Степень превращения циклогексанола при 410° в расчете на 0,1 *г* катализатора |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,00 | 0,0 | 15,2 | 27,0 |
| 2 | 100,00 | 0,0 | 23,8 | 2,7 |
| 3 | 21,87 | 0,0 | 20,8 | 3,5 |
| 3* | 21,87 | 105,2 | 19,2 | 9,2 |
| 4 | 4,06 | 0,0 | 21,4 | 7,4 |
| 4* | 4,06 | 9,2 | 19,2 | 12,8 |
| 5 | 0,48 | 0,0 | 16,4 | 13,2 |
| 6 | 0,48 | 1,26 | 15,5 | 14,6 |
| 6* | 1,98 | 0,0 | 20,1 | 10,2 |

Сульфат натрия также является катализатором для реакции дегидратации циклогексанола. Энергия активации для него значительно больше, чем для чистого сульфата магния, и активность значительно меньше. Добавка сульфата натрия повышала энергию активации реакции и снижала активность катализатора. Во всех исследованных случаях наблюдалось воздействие радиоактивного излучения на каталитическую активность катализатора.

В настоящей работе мы имели дело с совершенно новым эффектом совместного действия электронов и активных центров катализатора.

# О КОНСЕКУТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ЭТИЛЕНА ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

**Г. В. Исагулянц, А. А. Баландин, Е. И. Попов, Ю. И. Дербенцев**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

При исследовании механизма дегидратации этилового спирта над окисью алюминия при помощи меченого углеродом-14 диэтилового эфира на основе кинетического метода применения меченых атомов были получены уравнения, позволяющие определить скорости отдельных процессов схемы:

$$C_2H_5OH \underset{W_1'}{\overset{W_1}{\rightleftharpoons}} (C_2H_5)_2O$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow{W_2} C_2H_4 \xleftarrow{W_3} (C_2H_5)_2O$$

из экспериментально полученных зависимостей изменения концентраций и удельных радиоактивностей трех составляющих в схеме от времени контакта.

В реакции дегидратации этилового спирта над окисью алюминия в проточной системе скорости образования этилена из спирта и эфира при температурах ниже 300°, примерно равны и в несколько раз меньше скоростей взаимного превращения спирта и эфира. Такое соотношение скоростей хорошо объясняет данные о кинетике этой реакции. При более высоких температурах (350—400°) сильно возрастает скорость прямого превращения спирта в этилен, доля эфира в этиленообразовании составляет не более 20%.

Полученные результаты показывают, что при дегидратации этилового спирта над окисью алюминия имеет место две параллельных реакции — образование этилена и эфира. Последний также может частично превращаться в этилен. Однако при высоких температурах превалирует реакция прямого образования этилена из этилового спирта.

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА В ОКИСЬ ЭТИЛЕНА

**М. Я. Рубаник**

*(Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев)*

Характерным примером использования каталитического метода переработки нефтяных газов является производство окиси этилена. Сложность промышленного осуществления процесса окисления этилена в окись этилена заключается в следующих факторах:

1) Смеси этилена с воздухом взрывоопасны и поэтому процесс необходимо вести при концентрациях веществ, лежащих вне области самовоспламенения.

2) Серебро, являющееся единственным специфическим катализатором для этого процесса, чувствительно к отравлению различными примесями и, кроме того, легко теряет активность вследствие спекания.

3) Селективность катализатора, т. е. выход окиси этилена по отношению к прореагировавшему этилену, составляет 60—65%. Побочная реакция окисления этилена в углекислый газ и воду сопровождается большим выделением тепла, что создает трудную проблему его отвода.

К улучшению качеств серебряного катализатора мы подошли на основе изучения кинетики процесса и изучения влияния этапов переноса реагирующих веществ на скорость этой реакции и на избирательность действия серебра.

Исследование влияния макрофакторов на скорость окисления этилена показало, что при рабочих температурах катализа (220—240°) во всем слое контакта, за исключением лобового, окисление этилена протекает в режиме, близком к кинетическому. В начальном слое контакта скорость реакции больше и поэтому имеет место более сильное торможение этапами переноса. При увеличении производительности выше некоторого предела здесь процесс вследствие превышения теплоприхода над теплоотводом переходит в диффузионную область.

Селективность не зависит от макроструктуры катализатора, однако она сильно зависит от химического состава его поверхности. Чистое серебро мало селективно (40%). Введение в него небольших количеств примесей металлоидов уменьшает активность серебра, но вместе с тем значительно повышает его селективность (65%).

Исследование кинетики реакции этого процесса позволило выяснить схему протекания основных стадий реакции: при рабочих температурах катализа окисление этилена протекает по параллельному пути, а при более высоких возникает процесс доокисления окиси этилена в углекислоту и воду.

Скорость окисления этилена зависит как от концентрации этилена, так и от концентрации кислорода. Продукты реакции оказывают торможение на скорость реакции. Теплота активации суммарного окисления этилена равна 18 *ккал/моль*.

Изучение кинетики окисления этилена, адсорбции реагирующих газов и работы выхода электронов на серебре в процессе хемосорбции позволяет сделать вывод в пользу представления, что элементарный акт окисления этилена совершается между адсорбированными молекулами этилена и кислорода, а не путем удара олефина об адсорбированный кислород.

На основе изучения макрокинетики, макроструктуры катализатора и влияния примесей на каталитические свойства серебра значительно улучшен серебряный катализатор для окисления этилена в окись этилена.

---

# ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

**С. Р. Рафиков, Б. В. Суворов**

*(Институт химических наук АН Каз. ССР, Алма-Ата)*

Объединение реакций каталитического окисления и аммонолиза в едином процессе дает возможность вести реакцию в более мягких условиях и облегчает регулирование превращений углеводородов и других органических соединений в азот- и кислородсодержащие продукты в желательном направлении.

Реакция окислительного аммонолиза исследовалась на примере моно- и диалкилбензолов, моноциклических и бициклических терпеновых углеводородов, алкилпиридинов, ацетофенона, циклогексанона, бензальдегида, бензойной кислоты, бензамида, а также метанола, формальдегида, муравьиной кислоты, формамида и других соединений. Реакция проводилась на ванадиевых катализаторах при средних температурах. Во всех исследованных случаях, за исключением циклогексанона и окиси углерода, основными продуктами реакции были соответствующие нитрилы моно- и дикарбоновых кислот, которые во многих случаях образовывались с выходами, близкими к теоретическим.

Полученные результаты указывают на то, что в присутствии кислорода процесс аммонолиза органических соединений существенно облегчается. Это явление объясняется тем, что аммонолизу подвергаются фактически не взятые исходные вещества, а продукты их окислительных превращений на самых различных стадиях процесса, начиная со стадии зарождения свободных радикалов на поверхности катализатора. Благодаря этому сокращается возможность протекания параллельных реакций и повышается вероятность образования основного продукта. Известную роль при этом играет также большая устойчивость нитрилов по сравнению со свободными карбоновыми кислотами.

В качестве примера приводится схема окислительного аммонолиза толуола:

$$R-CH_3 \;\downarrow\; R-\dot{C}H_2 \xrightarrow{+NH_3} R-CH_2NH_2 \longrightarrow R-CH=NH \longrightarrow R-CN$$

$$R-\dot{C}H_2 \xrightarrow{+O_2} R-CH_2O\dot{O} - R-CHO \longrightarrow R-\dot{C}O \xrightarrow{+NH_3} R-CONH_2 \longrightarrow R-CN$$

$$R-CHO \xrightarrow{+NH_3} \text{лофин}; \quad R-\dot{C}O \xrightarrow{+O_2} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}O\dot{O} \longrightarrow R-COOH \xrightarrow{+NH_3} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}ONH_4 \longrightarrow R-CONH_2$$

Правильность предложенных схем последовательных превращений изученных соединений различного строения доказана путем выделения промежуточных продуктов реакции, а также путем изучения химических превращений предполагаемых и выделенных промежуточных продуктов реакции в аналогичных условиях.

При существенном изменении условий реакции окислительного аммонолиза она может быть направлена в сторону образования продуктов конденсации некоторых промежуточных продуктов окисления с аммиаком, например, в сторону образования трифенилпиридина из ацетофенона.

# СИНТЕЗ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ СО И $H_2$

**Б. П. Вайнштейн, И. Б. Рапопорт, Е. А. Плохинская, З. А. Васильева**

*(Всес. научно-исследовательский институт по переработке нефти и газа и получению искусственного жидкого топлива, Москва)*

На железомедном катализаторе с различным содержанием металлического железа, селективно направляющем процесс в сторону получения высоких выходов кислородсодержащих соединений, синтез проводится при давлениях 20—30 *ати*, температурах от 195 до 270° и при объемной скорости 80—900 об/об. кат. час.

Для синтеза применяют газ в соотношении $CO : H_2 = 1 : 1 — 1 : 1,5$. Выход жидких продуктов синтеза при глубине превращения СО — 76% составляет 100—115 *г/нм*³ безбалластного (б. б.) газа, сумма $\Sigma$ $CH_2$ равнялась 150 *г/нм*³ б. б. газа. Положительное влияние на процесс синтеза кислородсодержащих соединений оказывает предварительная обработка катализатора газом с содержанием балласта в количестве 35—40% под давлением 30 атм или свежим синтез-газом при атмосферном давлении. Содержание кислородных соединений в продуктах синтеза во втором случае значительно выше, чем в первом. Так, например, содержание кислородных веществ во фракциях 180—320° и 320—450° возрастает с 56 до 72 и с 76 до 87%. Выходы кислородсодержащих соединений возрастают соответственно с 45 до 58 *г/нм*³ б. б. газа. Несколько большее влияние на процесс синтеза оказывает также предварительная обработка восстановленного катализатора газообразным аммиаком при объемной скорости от 1000 до 3000 и длительности от 6 до 12 часов.

В этом случае содержание кислородных веществ повышается во фракциях, кипящих в интервале 180—320° и 320—450°, соответственно с 56 до 76 и с 76 до 96%, в основном за счет повышения выходов спиртов.

Данные по содержанию кислородных веществ с разбивкой

на отдельные группы (RCOOH, ROH, RCOOR и т. д.) приведены в таблице.

**Характеристика кислородсодержащих соедииеиий, получеииых с азотироваииого катализатора ***

| Кнслородсодерж. соединен., вес. % | До 180° | 180—320° | 320—450° |
|---|---|---|---|
| Кислоты | 0,6 | 0,5 | 1,0 |
| Эфиры | 16,1 | 34,4 | 76,2 |
| Спирты | 20,16 | 30,6 | 12,2 |
| Альдегиды и кетоны | 9,6 | 10,9 | 6,8 |
| Всего кислородсодерж. соед. | 46,46 | 76,4 | 96,2 |
| Содержание кислородных соединений в реакционной воде, % | | ~25 | |

* Без учета кислородных соединений, содержащихся в газовом бензине, и фракции, кипящей выше 450°.

Было показано, что на обработанном аммиаком железомедном катализаторе с повышенным содержанием металлического железа до 80% можно проводить синтез при объемной скорости до 900 об/об. кат. час. без падения его активности. При работе с высокими объемными скоростями, несмотря на некоторое снижение концентрации кислородных соединений в отдельных фракциях, производительность катализатора по выходу кислородных соединений с 1 $м^3$ катализатора в час с повышением объемной скорости резко возрастает; так, например, при повышении объемной скорости (о. с.) с 80 до 300 производительность повышается с 4,2 до 11 *кг/м³ кат · час*, а при повышении о. с. с 500 до 900 — с 19 до 31 *кг/м³ кат · час*.

При изменении содержания металлического железа в катализаторе, предварительно обработанном аммиаком, характеристика кислородсодержащих соединений практически не меняется.

Активность необработанных и обработанных аммиаком катализаторов при длительной работе на лабораторных установках (от 1000 до 3000 часов) оставалась стабильной.

# ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И СПЕЦИФИЧНОСТЬ ПРИРОДЫ КОНТАКТОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ БЕНЗОЛА

**А. П. Руденко**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

Существующее представление о пиролизе органических веществ как о реакциях, протекающих при чисто термическом воздействии на разлагающееся вещество, в настоящее время не согласуется с имеющимися фактами. Дальнейшее развитие представлений о пиролизе не может итти без учета значения наличия контактных поверхностей, их величины, природы и прочих факторов, имеющих существенное значение в типичных каталитических процессах.

Одним из основных фактов, являющихся для некоторых исследователей аргументом в пользу чисто термического течения процессов пиролиза в газовом объеме без участия катализаторов, являются наблюдения отсутствия постоянной удельной каталитической активности контактной поверхности в этих реакциях.

Нами показано на примере пиролиза бензола на кварцевом стекле, что такое наблюдение объясняется не течением реакций пиролиза в газовом объеме, а существованием явления неполного участия активных центров контактной поверхности и разной степенью их участия в различных условиях пиролиза.

Изменение степени участия активных центров кварцевого

| Величина контактной поверхности, $см^2$ | Условное время контакта | Процент участия активных центров в реакции при $t$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 700° | 730° | 750° | 775° | 800° | 825° |
| 247 | 1 | 21 | 48 | 60 | 90 | 96 | 100 |
| 432 | 0,79 | 14 | 31 | 37 | 58 | 70 | 100 |
| 797 | 0,46 | 12 | 22 | 27 | 45 | 65 | 100 |

стекла при разных условиях пиролиза бензола характеризуется следующими данными (см. стр. 96).

В некоторых условиях пиролиза, например при 825°, достигается постоянная удельная каталитическая активность поверхности контакта.

Реакция пиролиза бензола, включая и процесс образования дифенила, идет с обязательным участием поверхности контакта, что подтверждается положительным влиянием увеличения контактной поверхности и физическими изменениями контакта в сфере реакции.

Показано, что природа контактной поверхности проявляет свою специфичность в пиролизе бензола как в направлении изменения соотношений между скоростями отдельных реакций дегидроконденсации бензола, так и в изменении общей активности катализаторов для реакции пиролиза.

Отношение скоростей дифенилообразования и углеобразования при пиролизе бензола на разных контактах составляет:

| Катализатор | Отношение скоростей дифенило- и углеобразования при $t$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 650° | 700° | 750° | 800° | 850° |
| Силикагель | 19,2 | 17,3 | 9,6 | 4,7 | 3,8 |
| Железо-силикагель | 2,3 | 2,5 | 2,3 | 1,8 | 1,3 |
| Никель-силикагель | 1,5 | 5,0 | 4,1 | 3,5 | 1,8 |
| Кобальт-силикагель | 5,3 | 5,8 | 7,2 | 3,6 | 2,6 |
| Медь-силикагель | 7,1 | 7,0 | 5,1 | 3,9 | 1,9 |
| Серебро-силикагель | 36,0 | 8,2 | 4,4 | 3,6 | 6,3 |
| Золото-силикагель | 12,7 | 10,5 | 8,3 | 4,0 | 2,1 |
| $V_2O_3$-силикагель | 1,2 | 1,3 | 1,9 | 2,8 | 4,0 |

7 Заказ № 1012

# РАСПАД УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ДЛИТЕЛЬНОГО КОНТАКТА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**С. Е. Райк**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

Для изучения явлений распада углеводородов в статической системе в условиях длительного контакта при сравнительно низких температурах — 160—200° были испытаны в специально сконструированном для этой цели приборе представители основных классов углеводородов: алифатического, олефинового, ароматического и полиметиленового с пятичленным и семичленным циклами. Все они в большей или меньшей степени подвержены разложению. Продуктами реакции являются углерод, водород и в небольшом количестве метан и другие газообразные углеводороды.

Установлено, что с повышением температуры увеличиваются скорость и глубина распада и в то же время уменьшается содержание газообразных углеводородов в продуктах реакции. Это объясняется тем, что расщепление реагирующих веществ на более мелкие молекулы представляет собой промежуточную стадию в реакции разложения исходных углеводородов до углерода и водорода.

---

# ХЛОРИРОВАНИЕ МЕТАНА, ЭТАНА, ПРОПАНА И БУТАНА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

**Ю. Г. Мамедалиев**

*(Институт нефти АН Азерб. ССР, Баку)*

Установлено, что хлорирование низших алканов наиболее удобно может быть осуществлено в кипящем слое мелкодисперсного катализатора. При применении этого способа в результате соударения радикалов и атомов с молекулами порошкообразного катализатора происходит торможение цепной реакции хлорирования и прекращение ее взрывного развития.

Проведено систематическое изучение процесса хлорирования низкомолекулярных алканов в кипящем слое катализатора в широких интервалах температур, при различных соотношениях реагирующих компонентов и различной продолжительности взаимодействия; найдены условия, позволяющие получить количественные выходы отдельных галоидалканов.

Особый интерес представляет получение четыреххлористого углерода хлорированием природного газа в кипящем слое катализатора. При 380—400° отношение $Cl_2 : CH_4 = 4 : 1$, при применении кипящего слоя катализатора мелкодисперсной пемзы выход четыреххлористого углерода на пропущенный хлор достигает 90—95% от теоретического.

---

# ХЛОРИРОВАНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ГЕКСАХЛОРФОСФОРИОДИДА

**А. А. Кузьменко**

*(Институт общей и неорганической химии АН УССР, Киев)*

Для изучения каталитических свойств комплекса, полученного из пятихлористого фосфора и иода или хлористого иода, а также его смесей с пятихлористым фосфором или серой, проведены опыты по хлорированию ледяной уксусной кислоты в присутствии указанных веществ. Наилучшие результаты получены в случае применения смеси комплекса и серы.

Во всех наших опытах так же, как и в опытах других авторов, монохлоруксусная кислота получалась загрязненной иодом, хлористой серой и другими веществами, что являлось большим недостатком метода. Для очистки полученной монохлоруксусной кислоты мы использовали четыреххлористый углерод, в котором при 20° растворяется приблизительно 1,5% монохлоруксусной кислоты. По литературным данным при 35° в четыреххлористом углероде растворяется 2,203 *г* иода в 100 *г* растворителя. Таким образом, если взять насыщенный раствор монохлоруксусной кислоты в четыреххлористом углероде, то с незначительными потерями можно полностью очистить указанную кислоту от примесей. Чистота полученной монохлоруксусной кислоты составляла 99,87—99,98%.

Результаты проведенных опытов показывают, что комплекс гексахлорфосфориодид в смеси с серой может быть использован как катализатор при хлорировании ледяной уксусной кислоты с выходом до 80% монохлоруксусной кислоты.

При изучении физико-химических свойств гексахлорфосфориодида ($PCl_6J$) было замечено, что комплекс энергично реагирует с фенолом, анилином, пиридином, очевидно образуя продукты галоидирования органических соединений.

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ АЛКАНОВ

**В. А. Некрасова**

*(Крымский сельскохозяйственный институт им. М. И. Калинина, Симферополь)*

Проведено хлорирование алканов в присутствии гетерогенных катализаторов, среди которых наибольшей активностью обладал хлористый кобальт, нанесенный на пемзу. Выход дихлоргептанов — 53,2%, полихлоридов — 26,5%, 1 — хлоргептана — 4% и вторичных хлоргептанов — 2,4%. Из смешанных катализаторов наиболее эффективна смесь $MgCl_2/CoCl_2$ на пемзе. Выход дихлоргексанов — 42,6%, полихлоргексанов — 7,9%, 1-хлоргексана — 16,6% и вторичных хлоргексанов — 12,9%. С увеличением молекулярного веса углеводорода от $C_6$ до $C_{14}$ постепенно повышается выход полихлоридов, а выход дихлоридов и монохлоридов снижается. В качестве катализаторов испытаны также сплавы хлоридов металлов: $MgCl_2/CaCl_2$, $CACl_2/BaCl_2$, $MgCl_2/BaCl_2$. Опыты показали, что сплав $MgCl_2/CaCl_2$ приводит к более высоким выходам дихлоргексанов (50,1%), чем $CaCl_2/BaCl_2$ (46,2%), но применение первого менее удобно.

Фотохимическое хлорирование н. гексана мы проводили при комнатной температуре и отношении углеводорода к хлору, равном 1 : 4. При этом выход полихлоргексанов — 84%, дихлоргексанов — 15,7%.

Изучалось также фотохимическое хлорирование тетрахлорбутана. Реакция проводилась при 80° и соотношении хлора и тетрахлорбутана, равном 7 :1.

Кроме того, были проведены ориентировочные опыты хлорирования при одновременном воздействии света и катализаторов. В этих опытах тонко измельченные $SnCl_2$ или $NiCl_2$ в количестве 2—3% тщательно суспендировались в тетрахлорбутане и в суспензию подавался хлор. При таком способе температура хлорирования снижалась до 65—70°, продукты реакции по своему составу более однородны, выход основного продукта существенно повышается.

# ИОДИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Л. А. Першина**

*(Томский политехнический институт)*

Результаты определения скорости реакции фенола с иодом в различных условиях показали, что иодирование фенола идет в присутствии простых эфиров и третичных аминов. Очевидно, это объясняется образованием комплексных соединений, причем атом иода входит в состав комплексного катиона

$$R_3N + J_2 \rightarrow [R_3NJ^+]\bar{J}.$$

Определение скорости иодирования фенола готовыми комплексами дало следующие результаты:

| Время | Количество прореагировавшего иода, % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $J_2$ | $(C_2H_5)_3N \cdot J_2$ | $(CH_3)_3N \cdot J_2$ | $C_5H_5NJ_2$ |
| 5 мин. | 0 | 0 | 8,9 | 0 |
| 15 » | 0 | 0 | 19,7 | 2,5 |
| 30 » | 0 | 0 | 29,5 | 2,5 |
| 1 час. | 0 | 0 | 41,4 | 2,5 |
| 1,5 час. | 0 | 0 | 54 | 5 |
| 2 » | 0 | 6,3 | 61,8 | 5 |
| 2,5 » | 0 | 6,3 | 64,8 | 7,5 |
| 3 » | 0 | 6,3 | 70,4 | 8,8 |
| 4 » | 0 | 6,3 | 73,6 | 8,8 |
| 5 » | 0 | 6,3 | 79,5 | 10 |

Интересно, что амин с наиболее сильными основными свойствами — триэтиламин дал очень мало активный комплекс;

по-видимому, в этом комплексе галоген слишком прочно связан.

Одновременно проводились синтетические опыты по иодированию фенола. Получен *n*-иодфенол со следующим выходом:

| | $J_2$ | $(C_2H_5)_3NJ_2$ | $(CH_3)_3NJ_2$ | $(C_2H_5)_2OJ_2$ | $C_5H_5NJ_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Выход, % | 0 | 0 | 25,7 | 15 | 20 |

В качестве препаративных методов получения иодфенолов можно рекомендовать:

1) для *n*-иодфенола — действие триметиламиниодидом в эфирном растворе;

2) для 4-иодрезорцина — действие пиридиниодидом;

3) для 2,4,6-трииодфенола и 2,4,6-трииодрезорцина — иодирование при помощи хлористого иода в присутствии пиридина.

Из полученных иодпроизводных фенолов синтезированы не описанные в литературе сложные эфиры с кислотами: щавелевой, янтарной, адипиновой, цитраконовой. Эфиры испытываются на действие в качестве гербицидов и стимуляторов роста растений.

## ПОЛУЧЕНИЕ ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ ИЗ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНОВ

**Б. Л. Молдавский, М. В. Блинова, В. Г. Бабель**
**Р. И. Рудакова, М. Ш. Усманова**

*(Всес. научно-исследовательский институт по переработке нефти и газа и получению искусственного жидкого топлива, Ленинград)*

В настоящее время двухосновные кислоты имеют широкое применение в народном хозяйстве. В поисках дешевого сырья для получения двухосновных кислот изучалась возможность использования для этих целей продуктов окисления парафинов. Работа проводилась в двух направлениях: путем окисления жирных кислот, получаемых окислением парафина, и путем окисления так называемых «оксикислот» — продуктов глубокого окисления парафинов, содержащих наряду с карбоксильными гидроксильные, карбонильные и эфирного типа группы

Окисление жирных кислот изучалось как на индивидуальных жирных кислотах, так и на технических смесях кислот, содержащих $C_7$—$C_{12}$ углеродных атомов. Проведенная работа показала, что наиболее пригодным окислителем для окисления жирных кислот является 50—60%-ная азотная кислота. Окисление кислот протекает при 100—200°, при этом не образуется заметных количеств нитросоединений. Оно протекает преимущественно у 4-го—7-го углеродного атома и приводит к образованию смесей пимелиновой, адипиновой, глутаровой и янтарной кислот. Анализ двухосновных кислот проводился хроматографическим методом. Соотношение получаемых кислот зависит от состава исходных жирных кислот и в некоторой степени от условий окисления. Добавка солей меди, ртути, ванадия и хрома не ускоряла окисление. Выход двухосновных кислот составлял до 65% от теоретического.

Изучение окисления «оксикислот» проводилось на продукте, полученном окислением при 130° парафинов, выделенных при карбамидной депарафинизации дизельных топлив. Окисление «оксикислот» протекает при более низкой температуре и с более разбавленной азотной кислотой, чем в случае жирных

кислот. Выход двухосновных кислот составляет около 45% от веса исходного продукта. Полученные двухосновные кислоты состоят, в основном, из адипиновой, глутаровой и янтарной кислот с примесями небольших количеств пимелиновой и щавелевой кислот. На основании данных, полученных при окислении «оксикислот» азотной кислотой в мягких условиях, высказаны соображения о строении последних.

---

# СИНТЕЗ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И СПИРТОВ НЕПРЕРЫВНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ЖИДКИХ ПАРАФИНОВ Н. СТРОЕНИЯ

**В. К. Цысковский**

*(Всес. научно-исследовательский институт по переработке нефти и газа и получению искусственного жидкого топлива, Ленинград)*

До настоящего времени единственный способ получения высших жирных кислот — это способ периодического окисления твердых хорошо очищенных парафинов с т. пл. 52—55° (фракция 320—450°).

При изучении механизма реакции окисления парафиновых углеводородов нами показана возможность синтеза высокомолекулярных жирных кислот из парафинов с значительно более короткой цепью.

Это открытие позволило разработать новый технологический процесс получения высших жирных кислот и спиртов, отличающийся от существующего как принципом, так и типом перерабатываемого сырья.

В основу нового процесса положен способ непрерывного автоматического извлечения жирных кислот и спиртов в момент их образования. В качестве сырья оказалось возможным применить жидкие парафины, кипящие в пределах 240—350°, выделяемые мочевиной из дизельных фракций нефти.

Использование новых приемов окисления жидких парафинов позволило превращать последние в высшие жирные кислоты и спирты с выходами и качественной характеристикой, свойственными процессам окисления твердых парафинов.

Полная автоматизация производства СЖК, упрощение технологического процесса и дешевизна применяемого сырья позволяют получить высшие жирные кислоты со стоимостью в 3 раза меньше, чем при существующих способах их получения из твердого парафина.

---

# ПОЛУЧЕНИЕ ЖИРНЫХ СПИРТОВ ИЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНА

**П. А. Мошкин, Р. И. Кобзова**

*(Всес. научно-исследовательский институт по переработке нефти и газа и получению искусственного жидкого топлива, Москва)*

Разработан метод получения жирных спиртов $C_7$—$C_{24}$ из так называемых вторых неомыляемых, выделяемых из продуктов окисления парафина и содержащих до 50% нейтральных соединений, в основном — альдегидов и кетонов.

Вторые неомыляемые гидрируют в присутствии $Ni/Cr_2O_3$ при 160° и давлении 100—300 *ати*. Извлечение полученных спиртов из реакционной смеси достигается двукратной обработкой ее 100%-ным метиловым спиртом при 50—60°; при отношении метилового спирта к смеси 5 : 1 выход спиртов составляет 35—38% от неомыляемых, степень извлечения спиртов — около 81%. Количественное извлечение спиртов может быть достигнуто хроматографическим методом при применении силикагеля в качестве адсорбента.

Для очистки извлеченных спиртов экстракт обрабатывают щелочными реагентами (омыление эфиров) и подвергают фракционированной перегонке.

Получаемые этим методом спирты содержат в общем около 65% вторичных спиртов нормального строения и могут быть использованы для получения тонких моющих средств и присадок к смазочным маслам.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ

**П. А. Артамонов**

*(Всес. научно-исследовательский институт жиров, Ленинград)*

Изучено строение и реакционная способность высших жирных мононенасыщенных кислот и полиоксикислот ряда $C_{16}$, $C_{18}$ и $C_{22}$.

При изучении реакционной способности мононенасыщенных кислот была поставлена задача выяснить влияние на скорость присоединения водорода и кислорода к молекуле кислоты длины углеродной цепи, положения двойной связи в цепи, цис-транс-изомерии.

При исследовании полиоксикислот выяснялось влияние строения молекулы полиоксикислоты на способность ее к конденсации с ацетоном.

Для изучения реакционной способности полученных мононенасыщенных кислот последние были подвергнуты гидрогенизации и окислению.

Гидрогенизация производилась электролитическим водородом в присутствии платиновой черни в среде абсолютного этилового эфира, окисление — гидроперекисью бензоила, полученного по способу Прилежаева.

На основании проведенных исследований были выявлены некоторые общие закономерности:

1. С увеличением длины углеродной цепи (величины частицы) мононенасыщенных жирных кислот скорость присоединения водорода и кислорода к молекуле кислоты снижается. Например, константа скорости гидрогенизации, рассчитанная по уравнению нулевого порядка, для гексадецен-2-кислоты-1 (транс) составляет 3,92; октодецен-2-кислоты-1 (транс) — 3,11, а для докозен-2-кислоты-1 (транс) — 2,03.

Константы скорости окисления для этих кислот, рассчитанные по уравнению второго порядка, соответственно составляют: 0,053; 0,031 и 0,021.

2. С перемещением двойной связи от центра молекулы к карбоксильной группе скорость присоединения водорода и кислорода к молекуле мононенасыщенных жирных кислот снижается. Например, константа скорости гидрогенизации для октадецен-9-кислоты-1 (транс) составляет 3,84; октадецен-6-кислоты-1 (транс) — 3,52, а для октадецен-2-кислоты-1 (транс) — 3,11.

Константы скорости окисления жирных кислот соответственно: 0,067; 0,052 и 0,021.

3. Высшие жирные мононенасыщенные кислоты, имеющие цис-конфигурацию, присоединяют водород и кислород с большей скоростью, чем кислоты, имеющие транс-конфигурацию.

Так, константа скорости гидрогенизации для октадецен-9-кислоты-1 (цис) составляет 3,97, а для октадецен-9-кислоты-1 (транс) — 3,84; для докозен-13-кислоты-1 (цис) — 2,52, а для докозен-13-кислоты-1 (транс) — 2,33.

Константы скорости окисления этих изомеров составляют: 0,087 и 0,067.

При исследовании строения полиоксикислот и их реакционной способности по отношению к ацетонированию в зависимости от строения молекулы установлены следующие закономерности:

1. Диоксикислоты, полученные окислением непредельных жирных кислот с транс-конфигурацией, более полно конденсируются с ацетоном, чем диоксикислоты, полученные окислением жирных кислот с цис-конфигурацией, т. е. способность диоксикислоты к концентрации с ацетоном зависит от пространственного расположения гидроксильных групп. Так, низкоплавкая 6,7-диоксистеариновая кислота с т. пл. 115°, полученная окислением петрозелиновой (6,7-транс-октадеценовой) кислоты, прореагировала с ацетоном на 80%, а высокоплавкая 6,7-диоксистеариновая кислота с т. пл. 122°, полученная окислением петрозелиновой (6,7-цис-октадеценовой) кислоты, в идентичных условиях вступила в реакцию лишь на 9,5%.

Такая же зависимость наблюдается при конденсации 13,14-диоксибегеновых кислот.

2. С передвижением гидроксильных групп от центра молекулы к карбоксилу диоксикислоты способность ее к конденсации с ацетоном снижается. При наличии гидроксильных групп между вторым — третьим углеродными атомами от карбоксила диоксикислоты, последняя к конденсации с ацетоном неспособна.

Так, 6,7-диоксистеариновая кислота прореагировала на 80%, а 2,3-диоксистеариновая кислота в идентичных условиях

не дала продукта конденсации. Аналогичная картина наблюдается при конденсации 2,3- и 13,14-диоксибегеновых кислот.

3. С увеличением длины углеродной цепи диоксикислоты способность ее к конденсации с ацетоном снижается. Так, 6,7-диоксистеариновая кислота прореагировала на 80%, а 13,14-диоксибегеновая кислота в идентичных условиях вступила в реакцию лишь на 33,9%.

---

# ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ИЗ ПРОДУКТОВ ОКСОСИНТЕЗА И ДРУГИХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Е. К. Ремиз**

*(Всес. научно-исследовательский институт по переработке нефти и получению искусственного жидкого топлива, Ленинград)*

В настоящее время в качестве смазочных масел для реактивных и других двигателей за рубежом используются синтетические продукты. Особое значение имеют сложноэфирные смазки. Эти вещества обладают пологой кривой вязкости, стабильностью и малой испаряемостью при высоких температурах, низкими температурами текучести и др.

Большой интерес для синтеза сложных эфиров представляют многоатомные первичные спирты с разветвленной цепью.

Нами разработаны процессы синтеза метилтриметилолметана (метриола), этилтриметилолметана (этриола) и диметилдиметилолметана (диола).

Синтез этих спиртов осуществлялся конденсацией пропионового, масляного и изомасляного альдегидов (полученных методом оксосинтеза) с формальдегидом в присутствии гидрата окиси кальция, либо едкого натрия при атмосферном давлении в разбавленном водном растворе при 30—50°. Процесс конденсации альдегидов с формальдегидом протекает в две стадии: в первой идет альдольная конденсация, во второй — реакция Канниццаро-Тищенко. При эквимолекулярных количествах исходных реагентов обе стадии идут одновременно.

Для лучшего выхода многоатомных спиртов процесс конденсации пропионового, масляного и изомасляного альдегидов с формальдегидом ведется в разбавленных водных растворах.

В результате проведенной работы синтезированы многоатомные спирты с выходом 70—75%. Для извлечения метриола из реакционной смеси можно применить экстракцию растворителем из сухого остатка или из концентрированных водных растворов, а также кристаллизацию, а для получения чистых

этриола и диола может быть использована экстракция растворителями из концентрированных водных растворов.

Лабораторные данные проверены на укрупненной установке.

Проведены работы по синтезу эфиров из метилтриметилолметана, этилтриметилолметана, изопропилтриметилолметана, диметилдиметилолметана, триэтиленгликоля, диэтиленгликоля, одноатомных спиртов от $C_3$ до $C_{10}$ и одноосновных кислот, полученных окислением альдегидов и парафинов. Этерификация проводилась обычным методом — кипячением смеси спирта и кислоты с отгонкой образующейся воды.

При изучении свойств полученных эфиров было установлено, что разветвление цепи углеродных атомов эфира ухудшает его вязкостно-температурную характеристику. Для получения эфиров с хорошей вязкостно-температурной характеристикой и низкой температурой застывания при наличии изоспирта нужно брать нормальные кислоты, а при наличии нормального спирта нужно брать изо-кислоты. Эфиры гликолей обладают более низкой вязкостью при —40°, чем эфиры триолов с теми же кислотами. Для большинства эфиров температура потери текучести ниже минус 60—65°, а температура вспышки выше 190—200°.

Эфир диметилдиметилолметана и кислот, полученных окислением парафина, интересен в том отношении, что имеет небольшую вязкость при температуре —40° и очень пологую кривую вязкости.

Полученные эфиры могут быть рекомендованы для внедрения в промышленность.

# О ПРОМЕЖУТОЧНОМ ОБРАЗОВАНИИ АЦИЛСЕРНЫХ КИСЛОТ ПРИ ДВУХСТАДИЙНОМ СИНТЕЗЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗ ОЛЕФИНОВ, ОКИСИ УГЛЕРОДА И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Синтез карбоновых кислот из CO, олефинов и воды или из CO и спиртов (в присутствии воды) под действием кислотных катализаторов (например фосфорной кислоты с добавкой фосфорно-кислой меди) проводится при 300—400° и 150—200 *атм*. В обоих случаях реакция протекает по одному механизму, так как исходный спирт предварительно дегидратируется в олефин.

Синтез сложных эфиров карбоновых кислот из CO и олефинов или CO, олефинов и спиртов также происходит в условиях кислотного катализа при давлениях 500—1000 *атм*, причем выходы их, как и карбоновых кислот, весьма малы. В 1955 г. Г. Кох провел синтез карбоновых кислот в две стадии: сначала взаимодействовали CO и олефин в присутствии концентрированной $H_2SO_4$ (катализатора), а затем уже прибавлялась вода. Такой способ проведения процесса позволяет осуществлять синтез при очень мягких условиях: 0—50° и 1—100 *атм*.

Рассмотрение природы промежуточного комплекса, образуемого из CO, олефина и $H_2SO_4$, привело нас к выводу о том, что он представляет собой ацилсерную кислоту, т. е. смешанный ангидрид карбоновой и серной кислот. Как было установлено еще в 1904 г. Г. Майером, подобные соединения образуются при растворении карбоновых кислот в концентрированной $H_2SO_4$ и весьма легко дают со спиртами сложные эфиры карбоновых кислот. Нами было найдено, что при добавлении спиртов к реакционной смеси, полученной из CO, олефина и концентрированной $H_2SO_4$, получаются сложные эфиры с хоро-

8 Заказ № 1012

шими выходами, что и привело к новому двухстадийному синтезу этих соединений, протекающему по схеме

$$R_1R_2C = CR_3R_4 + CO + H_2SO_4 \rightarrow R_1R_2HC - CR_3R_4 - \underset{\underset{O}{\|}}{C}OSO_3H \xrightarrow{ROH}$$

$$\longrightarrow R_1R_2HC - R_3R_4C\underset{\underset{O}{\|}}{C} - OR + H_2SO_4$$

Совершенно очевидно, что ацилирующий характер ацилсерных кислот должен проявляться не только при взаимодействии с водой и спиртами, но и с другими ацилирующими веществами (аминами, кислотами и др.).

В качестве исходных олефинов при синтезе сложных эфиров нами применялись изобутилен, пентен, гексен, гептен и др., а исходными спиртами служили метиловый и этиловый. Реакция проводилась при 0—40° и 1—80 *атм*. Выход сложных эфиров составлял 65—70% от исходного олефина и 80—90% от окиси углерода.

# РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ИХ СМЕСЕЙ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

**Е. М. Хейфец, Б. М. Рапопорт, Э. С. Ленцнер, С. М. Черняк, И. Б. Рапопорт**

*(Всес. научно-исследовательский институт по переработке нефти и газа и получению искусственного жидкого топлива, Ленинград).*

При синтезе из CO и $H_2$ над катализаторами на железной основе получаются продукты, в которых наряду с углеводородами содержатся органические кислоты, спирты, сложные эфиры, кетоны и альдегиды.

Изучены два метода выделения кислородсодержащих соединений из смесей с углеводородами: экстракция различными растворителями и адсорбция на различных адсорбентах.

Показано, что кислородсодержащие соединения могут быть экстрагированы из их смесей с углеводородами одно- и многоатомными спиртами, из которых лучшие результаты дает водный раствор метанола. Эффективность экстракции в большей степени зависит от концентрации спирта в водном растворе. Для фракции, кипящей в пределах 180—320°, оптимальной оказалась 85%-ная концентрация метанола. Методом экстракции удается извлечь не более 90% кислородсодержащих соединений, вместе с которыми извлекается около 7% углеводородов.

Сняты кривые равновесия, анализ которых показывает, что при отношении растворителя к сырью = 3 : 1 90%-ное извлечение кислородсодержащих соединений может быть достигнуто при 4—5 ступенях экстракции.

Установлено, что экстрагирующая способность метанола по отношению к различным функциональным группам не одинакова. Спирты могут быть извлечены практически полностью, а извлечение сложных эфиров, альдегидов и кетонов в исследованных условиях не превышает 60—65%.

Кислородсодержащие соединения могут быть практически полностью извлечены из их смесей с углеводородами методом адсорбции. Для фракции синтина с пределами кипения 180—

320°, содержащей ~ 30% кислородсодержащих соединений, лучшими адсорбентами оказались силикагель марки АСК и крошка алюмосиликатного катализатора с крупностью зерна 35 меш. Наиболее благоприятные результаты получены при отношении силикагеля к сырью = 3 : 1.

В качестве десорбентов применяли: а) для десорбции парафиновых углеводородов — легкую бензиновую фракцию с концом кипения 60°; б) для десорбции ароматических углеводородов — смесь легкой бензиновой фракции с бензолом в отношении 3 : 1; в) для десорбции кислородсодержащих соединений — ацетон. Оптимальные результаты получены при отношении десорбентов к сырью = 13—15.

В найденных условиях на укрупненной установке было достигнуто четкое разделение продукта. Полученные кислородсодержащие соединения не содержали углеводородов. В таблице приведен пример разделения одного из продуктов, полученных при синтезе из $CO$ и $H_2$.

**Характеристика продуктов до и после разделения адсорбциоиным методом**

| Показатели | Исходный продукт | Углеводороды | | Кислородсодержащие соединения | Потери |
|---|---|---|---|---|---|
| | | парафиновые | ароматические | | |
| Выход, вес. % | 100 | 65,3 | 2,0 | 30,5 | 2,2 |
| Плотность, $\rho_4^{20}$ | 0,7847 | 0,7665 | 0,8729 | 0,8454 | — |
| Показатель преломления $n_D^{20}$ | 1,4328 | 1,4316 | 1,5339 | 1,4390 | — |
| Молекулярный вес | 177,4 | 180,0 | 203,4 | 171,2 | — |
| Содержание, вес. %: | | | | | |
| органических кислот | 0,3 | 0 | 0 | Следы | — |
| сложных эфиров | 6,4 | 0 | 0 | 17,7 | — |
| спиртов | 20,5 | 0 | 0 | 69,1 | — |
| альдегидов и кетонов | 3,8 | 0 | 0 | 12,6 | — |
| Всего кислородсодержащих | 31,0 | 0 | 0 | 99,4 | — |

Проведены опыты по многократной регенерации силикагеля, показавшие, что активность адсорбента полностью восстанавливается при нагреве его до 100°.

При десорбции поглощенных силикагелем кислородсодержащих соединений ацетоном можно получить фракции, значительно обогащенные отдельными функциональными группами. В первых фракциях преобладают сложные эфиры и карбонильные соединения, а в последующих — спирты.

# ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ ИЗ ОЛЕФИНОВ

**Е. М. Хейфец, Н. В. Миловидова, И. Б. Рапопорт**

*(Всес. научно-исследовательский институт по переработке нефти и газа и получению искусственного жидкого топлива, Ленинград)*

При сульфатировании олефинов серная кислота присоединяется к двойной связи, образуя кислые сульфоэфиры. Одновременно возможны реакции образования диалкилсульфатов и полимеризации олефинов с образованием ди- и тримеров.

Уменьшению скорости полимеризации способствует понижение температуры в зоне реакции и сокращение длительности контактирования олефинов с $H_2SO_4$, а избыток последней может предотвратить образование диалкилсульфатов.

С целью подавления побочных реакций и направления процесса в желательную сторону обработка серной кислотой проводится в тонкой пленке при сильном двухстороннем охлаждении и интенсивном перемешивании. Установлено, что оптимальными условиями получения алкилсульфоэфиров являются: температура реакции $\leqslant 10°$, отношение $\frac{H_2SO_4}{\text{олефин}}$ 1,5—2, длительность пребывания в зоне реакции 20—60 сек. В этих условиях глубина превращения олефинов в сульфоэфиры составляет 65—75% за один проход.

Показано, что избыток серной кислоты после сульфатирования может быть отделен от продуктов реакции отстаиванием и возвращен в цикл для повторного использования.

Полученные алкилсульфоэфиры подвергаются гидролизу в 25%-ной серной кислоте при 70° в течение 6 часов. Наряду с образованием спиртов возможно протекание побочных реакций, которые приводят к образованию простых эфиров и непредельных углеводородов.

Для очистки от побочных продуктов сырые спирты, полученные после гидролиза, подвергались разгонке в вакууме и в не-

которых случаях дополнительной очистке путем адсорбции силикагелем.

Сырьем для получения вторичных спиртов служили фракции, богатые олефинами, полученные при крекинге твердых парафинов. Из узких фракций олефинов получены вторичные спирты с числом углеродных атомов 9, 12, 13, 14 и 15. Выход спиртов составляет 47—52% от теоретического.

---

# СИНТЕЗЫ И ПУТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

**Н. Д. Гадаскина, Д. М. Рудковский, Е. Я. Яржемская**

*(Всес. научно-исследовательский институт по переработке нефти и получению искусственного жидкого топлива, Ленинград)*

При взаимодействии окиси этилена с фракциями технических фенолов, выделенными из смол полукоксования угля или сланца, образуется ряд неионных поверхностно-активных веществ, обладающих специфическими свойствами.

Для получения их от суммарных технических фенолов отгоняют фракцию до 230° и подвергают ее алкилированию олефинсодержащим сырьем, которым могут служить. соответствующие фракции крекинг-бензина, сланцевого бензина, полимердистиллата и др. Полученные алкилфенолы обрабатывают окисью этилена. Водорастворимый продукт реакции является деэмульгатором, эффективно разбивающим водонефтяные эмульсии, смачивающим веществом и т. д.

Остаток, кипящий выше 230°, после отбора фракции фенолов непосредственно идет на взаимодействие с окисью этилена. Полученное водорастворимое вещество является эффективным замедлителем сероводородной коррозии (в несколько меньшей степени также и солянокислой). Это же вещество служит хорошим моющим средством для обезжиривания деталей при некоторых производствах.

Полученные продукты могут рассматриваться как аналоги выпускаемых промышленностью препаратов ОП-7 и ОП-10, отличаясь от них по химическому строению гидрофобной части молекулы. Получение их из технических продуктов увеличивает ресурсы сырья и снижает стоимость синтезируемых веществ. Получение продуктов из остатка от перегонки фенолов является одностадийным процессом, не требующим алкилирования, и дает возможность квалифицированного использования тяжелых фенолов, до сего времени не нашедших применения в промышленности.

Получены и проходят промышленные испытания продукты взаимодействия жирных кислот, содержащих от 10 до 16 атомов углерода (получаемых при окислении парафина) с окисью этилена.

Получены продукты конденсации алифатических спиртов различного молекулярного веса и строения с окисью этилена, являющиеся эффективными поверхностно-активными веществами.

Для получения анионных поверхностно-активных веществ из фракций дестиллата контактного коксования были приготовлены методом оксосинтеза спирты $C_{12} - C_{16}$, превращенные далее в алкилсульфаты действием хлорсульфоновой кислоты. Показано, что основная масса образующихся спиртов имеет разветвленное и, частично, циклическое строение. Тем не менее натриевые соли полученных алкилсульфатов обладают эффективными моющими свойствами.

Из фракции дестиллята контактного коксования 170—235° и бензола синтезирована смесь алкилбензолов. Полученные продукты переработаны в алкилбензолсульфонаты. Испытания показали, что они обладают хорошими моющими свойствами.

---

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАДИОУГЛЕРОДА $C^{14}$ В КАЧЕСТВЕ МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

**И. А. Коршунов, Н. Ф. Новоторов, Н. А. Пестунович, В. Н. Дубовская, М. Р. Леонов**

*(Научно-исследовательский институт химии при Горьковском гос. университете им. Н. И. Лобачевского)*

Применяя радиоуглерод $C^{14}$, как метку в исходных продуктах одновременного синтеза фенола и ацетона — бензоле и пропилене, а также в сопутствующих примесях: метане, этане, пропане, н. бутане, изо-бутане, этилене, н. бутилене, изо-бутилене, дивиниле, удалось установить ряд закономерностей течения процесса и образования примесей.

Для решения поставленной задачи были синтезированы поли-$C^{14}$-бензол, $1C^{14}$-пропилен, $1C^{14}$-метан, $1C^{14}$-этан, $1C^{14}$-пропан, $1C^{14}$-н. бутан, $1C^{14}$-*изо*-бутан, $1C^{14}$-этилен, $1C^{14}$-н- бутилен, $1C^{14}$-*изо*-бутилен, $1C^{14}$-дивинил. Последовательное использование указанных меченых исходных компонентов и примесей пропан-пропиленовой фракции позволило получить промежуточные и конечные продукты синтеза с заданной меткой.

Синтез осуществлялся в условиях, близких к заводскому процессу. Разгонка синтезированного алкилата была проведена на ректификационной колонке 25Т.Т. Были определены физико-химические константы фракций разгонки, а также активность каждой фракции.

Установлено, что около 48% пропилена — основного компонента алкилирующего газа — непроизводительно расходуется на образование побочных продуктов. Опыты по переалкилированию бензола с добавкой некоторых фракций, содержащих меченые по $1C^{14}$-пропилену соединения, показали возможность возврата пропилена в сферу реакции для получения изопропилбензола.

Этилен, содержание которого в исходной смеси составляет 1,5%, концентрируется в значительной степени во фракции изо-

пропилбензола (около 11 относительных процентов), чем сильно снижает его способность к окислению.

Изучено химическое поведение дивинила в реакции алкилирования бензола. Установлено, что дивинил, в основном (на 90%), концентрируется в высококипящих фракциях алкилата, минуя изопропилбензол. Так, во фракциях 172—190° и 198—200° присутствуют продукты непосредственного алкилирования бензола дивинилом типа фенилбутиленов и метилиндиенов. Во фракции 211—212° установлено наличие продуктов типа дигидронафталина, дифенилбутанов, различного рода алкилбутенбензолов и различной длины полимеров дивинила с олефинами.

Исследование активности позволило выявить ряд побочных процессов, влияющих на чистоту основных продуктов синтеза, решить вопрос о возможности возврата ценных компонентов и в конечном итоге увеличить коэффициент использования сырья. Аналогичные задачи были решены при синтезе этилцеллозольва.

В промышленных условиях исходные продукты синтеза — этанол и окись этилена — содержат примеси: спирт до 4% воды, окись этилена до 2% ацетальдегида. Наличие этих примесей вызывает побочные реакции, влияние которых на процесс исследовалось радиохимически — последовательной добавкой в реакционную смесь $1C^{14}$-этанола и $1C^{14}$-окиси этилена и расшифровкой распределения активности в продуктах реакции. Применение $1C^{14}$-ацетальдегида дало возможность изучить поведение этой примеси окиси этилена в процессе образования этилцеллозольва.

---

# НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА НА ОСНОВЕ ТИОФЕНА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

**Я. Л. Гольдфарб**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

В ряде сообщений, опубликованных нами с 1952 г., было показано, что восстановительная десульфуризация (гидрогенолиз) производных тиофена при помощи скелетного никеля — широко применимый метод получения алифатических соединений почти всех классов — углеводородов, высших спиртов и гликолей, карбоновых кислот, аминокислот, третичных аминов и диаминов, простых эфиров, кетонов и др. Процессы, имеющие место при гидрогенолизе, схематически можно изобразить следующим образом:

$$\text{R-C}_4\text{H}_3\text{S} \rightarrow \text{R-C}_4\text{H}_2\text{S-}\Phi \begin{cases} \xrightarrow{\text{I}} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\Phi' \\ \xrightarrow{\text{II}} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\Phi \end{cases}$$

Стрелкой I показан тот тип реакций, в которых содержащаяся в ядре функция претерпевает изменение (например, альдегидная в спиртовую) и стрелкой II — реакции, не сопровождающиеся таким изменением. Существенной особенностью указанного метода является возможность получения часто малодоступных соединений со сравнительно длинной цепью углеродных атомов как нормального, так и изостроения.

Недавно автором совместно с С. С. Тайцем и Л. И. Беленьким было показано, что восстановительная десульфуризация макроциклических кетонов тиофенового ряда, получаемых внутримолекулярным и межмолекулярным ацилированием по Фриделю — Крафтсу (схема III), может служить основой нового метода получения многочисленных циклоалифатических соединений:

Схема III

В дальнейшем развитии работы в этом направлении было найдено, что, используя осажденный мелкораздробленный хлористый алюминий и в качестве среды сероуглерод, можно прийти к легко разделимой смеси соединений *А* и *Б* (общий выход выше 50%) с превалирующим содержанием первого из них. Применение мелкораздробленного $AlCl_3$, реагирующего своей внешней поверхностью, имеет существенное значение: при циклизации в эфирном растворе хлористого алюминия или в присутствии хлорного олова удалось получить, притом с небольшим выходом, только соединения второго, «сдвоенного» типа. Действием скелетного никеля в растворе, содержащем ацетон, из соединения *А* получен циклотетрадеканон, т. е. соединение, близко стоящее к применяемым в парфюмерии макроциклам.

Одно из практических ограничений охарактеризованного метода синтеза алифатических соединений связано с тем обстоятельством, что наиболее реакционноспособными являются α-положения тиофенового ядра, куда, как правило, при замещении вступает функциональная группа и чем, в конечном счете, определяется строение продукта десульфуризации. Имея в виду расширить границы применимости этого метода, М. Л. Кирмалова и М. А. Калик в лаборатории автора разработали метод защиты α-положений тиофенового ядра при помощи алкилмеркаптогрупп, которые легко удаляются в процессе десульфуризации. Последние, в отличие от применяемых для блокирования галоидов, активируют тиофеновое ядро. Таким образом, создаются условия, необходимые для синтеза произ-

Схема IV

водных тиофена с функцией в β-положении, которые в соответствующих случаях должны играть роль исходных веществ для получения алифатических соединений. Путь, ведущий к ним, иллюстрируется схемой IV получения метил-н. бутилуксусной кислоты (см. стр. 124).

Разработан также удобный метод синтеза необходимых для указанной цели сульфидов, состоящий в действии серы и алкилгалогенида на литийтиофены.

---

# ГИДРОГЕНОЛИЗ ФУРАНА

П. А. Мошкин, Л. Д. Перцов, С. Ф. Калинкин

*(Гос. научно-исследовательский и проектный институт промышленности пластических масс, Москва)*

1,4-бутандиол является ценным исходным веществом для ряда органических синтезов.

Один из методов получения 1,4-бутандиола — синтез его из фурфурола. Процесс получения 1,4-бутандиола слагается из следующих стадий: 1) получение фурана декарбонилизацией фурфурола; 2) гидрирование фурана до тетрагидрофурана; 3) получение диацетата 1,4-бутандиола разрывом тетрагидрофуранового кольца уксусным ангидридом; 4) получение 1,4-бутандиола переэтерификацией диацетата. Этот процесс, хотя и внедрен в промышленность, однако вследствие своей многостадийности он очень сложен.

Нами разработан метод гидрогенолиза фурана, позволяющий получать в качестве основного продукта 1,4-бутандиол с выходом 40—50% в пересчете на израсходованный фуран. В качестве побочного продукта получается тетрагидрофуран.

Гидрогенолиз (одновременное воздействие воды и водорода) фурана осуществляется в нейтральной или слабокислой среде под давлением свыше 60 *атм* и температуре выше 150° в присутствии гидрирующих катализаторов (напр. $Ni/Cr_2O_3$, Ni-Ренея). Применение для этой реакции эмульгаторов повышает выход 1,4-бутандиола.

Таким образом, процесс получения 1,4-бутандиола из фурфурола сводится к двум стадиям (декарбонилизация фурфурола и гидрогенолиз фурана).

Указаний о возможности получения 1,4-бутандиола, исходя из фурана, в литературе нет.

# РЕАКТИВЫ И ПРЕПАРАТЫ ИЗ ПОЛУПРОДУКТОВ И ОТХОДОВ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

**А. А. Прянишников, П. Д. Борисов, А. Н. Водзинская, И. А. Григоров, С. О. Скворцов, В. П. Сумароков, И. Ф. Чистов**

*(Центральный научно-исследовательский лесохимический институт, Химки Моск. обл.;
Всес. научно-исследовательский институт химических реактивов, Москва)*

За последние 20—25 лет нами рядом исследований показана возможность значительного расширения ассортимента выпускаемой продукции, получаемой при пиролизе древесины, причем ряд продуктов может получаться реактивного качества.

Из остатков от ректификации уксусной кислоты при азеотропном методе ее выделения получена концентрированная пропионовая кислота, выделенная в чистом виде. Разработан также метод получения чистой пропионовой кислоты из этилпропионата путем переэтерификации с уксусной кислотой.

Ректификацией концевых погонов этил- и бутилацетата или дробной этерификацией содержащихся в лесохимической уксусной кислоте высших ее гомологов выделены концентрированные (96—99%) бутилацетат, бутилпропионат, бутилбутират, бутилизовалерианат, этилпропионат и этилбутират.

Разработаны методики получения этилформиата, как побочного продукта очистки уксусной кислоты от муравьиной и изовалериановой кислоты из бутилизовалерианата.

Разработаны гидродестилляционные методы выделения из спиртовых масел фурановых соединений: фурана, 2-метилфурана (сильвана) и 2,5-диметилфурана и способы их очистки при помощи малеинового ангидрида.

Подобраны режимы извлечения фурфурольных масел из метанола-сырца. Разработана методика очистки технического лесохимического фурфурола до реактивного (98%). Разработан метод получения из головных погонов метанола-сырца фракции ацетальдегида (т. кип. 23—40°), из хвостовых же погонов выделены аллиловый спирт и метилэтилкетон.

Разработано выделение пирокатехина, гваякола, метилциклопентенолона из смол пиролиза и газификации древесины. Гваякол получен в кристаллическом виде с выходом 6,3% от креозота. Показана возможность переработки его на ванилин. Метилциклопентенолон легко мог быть выделен в кристаллическом виде. Из него получен ряд продуктов тонкого органического синтеза: α-метилглутаровая кислота, метилциклопентанон, аналог жасмона и др.

---

# КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД ГИДРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

**М. Е. Шпунтова, Е. Е. Шнайдер, С. В. Чепиго**

*(Всес. научно-исследовательский институт гидролизной и сульфитно-спиртовой промышленности, Москва)*

Гидролиз растительных материалов разбавленной серной кислотой имеет ряд серьезных недостатков, к которым относится прежде всего низкий выход моносахаридов (50—65% от теоретически возможного), большой расход пара, потребность в громоздком оборудовании и т. п.

Нами разработан комбинированный метод гидролиза, основанный на проведении гексозного гидролиза целлолигнина концентрированной серной кислотой с последующим использованием кислого гексозного гидролизата для осуществления пентозного гидролиза исходного сырья.

Количество целлолигнина, получаемого при гидролизе различных растительных материалов, колеблется от 50 до 65% к весу исходного растительного материала. Поэтому при обработке концентрированной серной кислотой целлолигнина расход кислоты резко снижается по сравнению с обработкой натурального сырья. Соответственно увеличивается производительность оборудования, необходимого для гидролиза концентрированной серной кислотой, и снижается расход электроэнергии. В связи с частичным нарушением структуры материала при пентозном гидролизе облегчается гексозный гидролиз целлолигнина концентрированной серной кислотой. Преимуществом предложенной схемы является также возможность повышения концентрации сахара в гидролизатах за счет введения в раствор сахаров при пентозном гидролизе.

Проведенные нами лабораторные и камеральные опыты по комбинированному методу гидролиза показали:

а) при измельчении целлолигнина хлопковой шелухи в шаровой мельнице до величины частиц 50—64 *мк* с последующим гидролизом его концентрированной серной кислотой при модуле

0,2 к весу абсолютно сухого целлолигнина получен РВ в 50% к весу целлолигнина, что составляет 85% от теоретически возможного, или 33% к весу хлопковой шелухи;

б) выход пентозных РВ при гидролизе хлопковой шелухи кислым гексозным гидролизатом не уступал выходу, полученному в аналогичных условиях при гидролизе серной кислотой той же концентрации. При выходе пентозных РВ в 20% общий выход пентозно-гексозных сахаров составил 53% к весу абсолютно сухой хлопковой шелухи, или 75—77% от теоретически возможного;

в) концентрация сахара в пентозно-гексозном гидролизате составила 11—12%;

г) расход серной кислоты при комбинированном методе гидролиза снижался в 1,5 раза по сравнению с расходом ее при гидролизе разбавленной кислотой.

Полученная в гидролизате смесь сахаров может быть использована для получения ряда продуктов.

Имеются все предпосылки к тому, что комбинированный метод гидролиза потребует минимальных удельных капиталовложений и будет давать продукцию по низкой себестоимости.

# ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ И ГИДРОГЕНОЛИЗ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Н. А. Васюнина, С. В. Чепиго, Г. С. Барышева,
Е. С. Григорян, М. З. Гераськина

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Глицерин и гликоли могут быть получены из непищевого растительного сырья путем гидролиза полисахаридов, гидрирования образовавшихся моноз в соответствующие пентиты или гекситы и гидрогенолиза последних.

Нами найдено, что путем совмещения кислотного гидролиза с каталитической гидрогенизацией в одном процессе в быстро следующей друг за другом последовательности реакций полисахариды — как гемицеллюлозы, так и мало реакционноспособная целлюлоза, превращаются в многоатомные спирты с высокими выходами последних.

Гидролитическое гидрирование полисахаридов протекает в присутствии минеральной кислоты и гидрирующего катализатора при 160—180° и повышенном давлении. В качестве катализатора нами был применен рутений.

Целлюлоза (сульфитная, хлопковая, подпушек хлопковых семян) в водяной среде в присутствии 1,5%-ной фосфорной кислоты при 170° и давлении водорода 70 *ат* и в присутствии рутениевого катализатора, содержащего 0,5% Ru к гидрируемому веществу, гидрируется в сорбит с выходом последнего (после удаления серной кислоты), равным 85—90%. В присутствии 1%-ной серной кислоты, давлении водорода 60 *ат* и рутениевого катализатора при гидрировании целлюлозы, наряду с двумя вышеуказанными процессами, протекает третий — дегидратация, в результате чего конечным продуктом является моноангидрид сорбита — сорбитан. Сорбитан получается также с высоким выходом (85—90%).

Гидрогенолиз ксилита и сорбита был описан в литературе. Авторы подробно исследовали этот процесс. Нами исследова-

лись никелевые катализаторы с добавками Cr, Ti, B, Fe, Cu и на носителях, сплавной катализатор Co — Al и др.

Лучшим катализатором оказался никель на кизельгуре. За один цикл выход глицериновой фракции достигает 30% и гликолей — 20%. Остаток после отгонки гликолей и глицерина представляет собой непрореагировавший исходный продукт. Катализатор может проводить гидрогенолиз длительное время без регенерации.

Гидрогенолиз в присутствии почти всех катализаторов лучше всего протекает при 230°. В присутствии скелетных никелевых катализаторов, промотированных железом и бромом, никеля на кизельгуре, непромотированного и промотированного железом, кобальта Ренея процесс гидрогенолиза может протекать при 210—230°, но медленнее. Количество взятого катализатора в значительной степени влияет на протекание процесса; 20—30% катализатора по отношению к исходному продукту вызывает глубоко идущий гидрогенолиз с образованием метана. Лучшие результаты для всех катализаторов были получены с количеством катализатора 10% к весу исходного вещества. В случае применения катализаторов на носителях, независимо от количества взятого катализатора, метан в газе во всех случаях отсутствует.

$CaO$, $Ba(OH)_2$, $CaCO_3$ промотируют процесс и увеличивают выход глицерина, но одновременно способствуют его разложению, повышая выход пропиленгликоля.

При гидрогенолизе ксилита или сорбита около $^1/_3$ этих спиртов остается непрореагировавшими за один цикл. Повторный гидрогенолиз остатков высших полиолов после выделения глицерина и гликолей может повысить реальный выход указанных спиртов до близкого к теоретическому.

Поведение глицерина в условиях гидрогенолиза изучалось в присутствии катализаторов: никеля Ренея, кобальта Ренея, никеля на кизельгуре (промотированного железом) и других и в зависимости от различных условий (времени, температуры, давления, количества катализатора, концентрации исходного вещества и т. п.). Установлено, что в условиях гидрогенолиза протекает разложение глицерина и его реальный выход при гидрогенолизе ксилита или сорбита зависит от соотношения скоростей реакций, образования глицерина и его разложения. Этиленгликоль тоже частично разлагается.

Процесс гидрирования и гидрогенолиза в теоретическом аспекте исследовался нами на основе мультиплетной теории катализа. При помощи энергетических расчетов мультиплетной теории была показана последовательность протекания возможных реакций, хорошо совпадающая с опытными данными.

Гидрирование моносахаридов является, как указывает

мультиплетная теория, дублетной реакцией. Высота его энергетического барьера ($-E$), рассчитанного для никелевого катализатора по основному энергетическому уравнению мультиплетной теории, соответствует $E_1 = -10$ *ккал/моль*. При этом открытая оксоформа моносахарида будет гидрироваться легче ($E_1 = -10$ *ккал/моль*), чем преобладающие в водном растворе циклические формы, для которых $-E$ меньше ($E_2 = -17$ *ккал/моль*).

Следующей по трудности является сопутствующая реакция Канниццаро ($E_3 = -32$ *ккал/моль*), при которой образуются глюконовые кислоты. Еще труднее идет реакция гидрогенолиза связей С — С, для которой $E_4$ меньше — 48 *ккал/моль*. Указанные числа относятся к типичным случаям.

Чтобы перейти к реальным спиртам, следует учесть влияние заместителей, длину цепи и число групп OH. Теория показывает, что при этом $\Delta E \cong -\delta \Delta F$, где $F$ — свободная энергия. Вычисление этих величин из термохимических данных дает совпадающую с опытом последовательность реакций для 30 соединений, рассматриваемых в настоящей работе.

# РЕАКЦИИ ОБМЕНА РАДИКАЛОВ

**Г. А. Разуваев**

*(Научно-исследовательский институт химии при Горьковском гос. университете им. Н. И. Лобачевского)*

Известно, что органические реакции могут проходить скрытно-радикально или ионно, а также через образование кинетически свободных радикалов или ионов. Для доказательства появления такого рода ионов или радикалов весьма удобно использовать реакции их обмена с растворителем, который, теряя водород, дает такой же ион или радикал. Используя меченый растворитель, можно легко обнаружить такую «эстафетную» передачу:

$$R\cdot + R^{*}H \rightarrow RH + R^{*} \quad (1)$$

$$R^{+(-)} + R^{*}H \rightarrow RH + R^{+(-)} \quad (2)$$

Так, перекись бензоила реагирует с бензолом по уравнению

$$(C_6H_5CO_2)_2 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5C_6H_5 + CO_2 + C_6H_5COOH.$$

Первичный процесс распада проходит по

$$(C_6H_5CO_2)_2 \rightarrow 2C_6H_5CO_2 \quad (3)$$

$$C_6H_5CO_2\cdot \rightarrow C_6H_5\cdot + CO_2 \quad (4)$$

Если проводить реакцию перекисью, меченной в ядре $C^{14}$, то по появлению после реакции радиоактивного бензола (около 10% от перекиси) можно судить о наличии процессов (4) и (1). Наоборот, в реакции нитрозоацетанилида с бензолом, которая также проходит по радикальному механизму

$$C_6^{*}H_5N\,(NO)\,COCH_3 + C_6H_6 \rightarrow C_6^{*}H_5C_6H_5 + N_2 + CH_3COOH,$$

свободные фенил-радикалы не обнаруживаются. Бензол после реакции совершенно неактивен. Особенно наглядно можно показать наличие «эстафетной» передачи фенил-радикала

в реакции инициированного распада ацетата ртути в среде $C^{14}$ меченого бензола:

$$(CH_3CO_2)_2Hg + C_6H_5\cdot \xrightarrow{\overset{*}{C_6}H_6} C_6H_5HgOCOCH_3\ [\overset{*}{C_6}H_5HgOCOCH_3] + CH_3CO_2.$$

Перекись бензоила, распадаясь по (3) и (4), давала фенил-радикал, который за счет обмена с бензолом по (1) частично переходил в меченый фенил-радикал. За счет последнего получался радиоактивный ацетат фенилртути. Такого рода передача радикалов наблюдалась при распаде дифенилртути в меченом бензоле. Полученный дифенил содержал метку. Однако не все радикалы способны к реакции обмена по (I). Так, бензил-радикалы из дибензилртути или циклогексил-радикалы из дициклогексилртути в меченых толуоле или циклогексане димеризовались в дибензил или дициклогексил, которые не содержали метку. Стабилизированный бензил-радикал не способен к отрыву водорода от растворителя. Но бензил- или циклогексил-ионы легко реагируют по уравнению (2) с «эстафетной» передачей иона. Дибензил, полученный из бромбензила и Na в среде дейтеротолуола, содержал значительное количество дейтерия. Реакция проходит через $C_6H_5CH_2Na$, который и обменивается с толуолом. Это доказано непосредственно на реакциях.

$$(C_6H_5CH_2)_2Hg \xrightarrow{Na} C_6H_5CH_2Na \xrightarrow{C_6D_5CH_3} C_6D_5CH_2Na \xrightarrow{CO_2} C_6D_5CH_2CO_2Na.$$

Обмены по (2) катионов проходят легко при действии катализаторов $AlX_3$, $BF_3$. При обычной температуре наблюдались обмены в системах $C_6H_5Cl + C_6D_6$; $C_6H_{11}Cl + C_6D_{12}$ и др., которые, вероятно, проходят через образование $R^+\ (AlX_4)^-$.

При использовании меченых дейтерием соединений иногда наблюдаются реакции обмена H — D, которые следует учитывать при исследовании реакций передачи радикалов. Такой обмен проходит при действии $AlCl_3$ на $C_6D_6 + C_6H_5CH_3$. Весьма вероятно, что здесь может итти электрофильное замещение за счет комплекса $D^+(C_6D_5AlCl_3)^-$, но одновременно с обменом H—D также имеет место переход метил-радикала с толуола на бензол при действии $AlCl_3$. Наличие этой реакции можно доказать использованием метода двойной метки $C^{14}$ и D. При введении в реакцию меченого $C^{14}$ бензола был после реакции обнаружен радиоактивный толуол (окисление в бензойную кислоту) за счет перехода метил-радикалов с толуола на бензол при действии $AlCl_3$. При глубине обмена H — D на 70% переход метил-радикалов прошел на 12%.

Обмен H — D наблюдался в реакции трифенилалюминия с $TiCl_4$ в дейтеробензоле. Выделенный образовавшийся в этой реакции дифенил содержал значительное количество дейтерия. Однако при проведении процесса в растворе меченого $C^{14}$ бен-

зола оказалось, что полученный дифенил образовался за счет трифенилалюминия. Небольшая радиоактивность дифенила показывает только на небольшой возможный обмен ($\approx 5\%$) фенил-радикалов.

Катионный обмен отмечен у галоидоалкилов при действии диметилформамида или пиридина. Хлорбензол полностью обменивается с дейтеробензолом за 6 часов при 145° в присутствии диметилформамида, а с пиридином — за 3 часа при 100° на $\sim 30\%$.

# О МЕХАНИЗМЕ РАСЩЕПЛЕНИЯ α-АЦИЛАМИНО-β-ОКСИПРОПИОФЕНОНОВ

**М. И. Дорохова, Н. Е. Смолина, В. А. Михалев**

*(Всес. научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе, Москва)*

Из литературы известно, что α-ацетиламино-β-оксипропиофенон и его *п*-нитропроизводное при нагревании с водными растворами минеральных кислот, помимо нормального продукта омыления — соли соответствующего α-амино-β-оксипропиофенона, образуют также соответствующий бензоилацетил. Было показано, что *п*-нитро-α-ацетиламино-β-оксипропиофенон легко превращается в *п*-нитро-α-ацетиламиноакрилофенон, который при нагревании с водными растворами минеральных кислот образует *п*-нитробензоилацетил. Последний образуется также при нагревании солей α-амино-β-оксипропиофенона с водными растворами минеральных кислот:

$$\text{R-}C_6H_4\text{-COCH(NHCOCH}_3)\text{CH}_2\text{OH (I)} \xrightarrow{HCl,\ H_2O} \text{R-}C_6H_4\text{-COCH(NH}_2\cdot\text{HCl)CH}_2\text{OH (II)} \xrightarrow{HCl,\ H_2O} \text{R-}C_6H_4\text{-COCOCH}_3\text{ (IV)}$$

$$\text{I} \xrightarrow{HCl,\ H_2O} \text{IV}$$

$$\text{I} \xrightarrow{\text{пиридин}} C_6H_5\text{-COC(NHCOCH}_3)\text{=CH}_2\text{ (III)} \xrightarrow{HCl,\ H_2O} \text{IV}$$

где $R = -H;\ -NO_2$

На основании изложенного можно было предположить, что при действии минеральных кислот на α-ациламино-β-оксипропиофеноны I происходит: 1) отщепление ацильной группы с образованием соли соответствующего α-амино-β-оксипропиофенона (II); 2) отщепление воды с образованием α-ациламино-

акрилофенона (III). Соединения II и III при дальнейшем нагревании, отщепляя воду или ацильный остаток, превращаются в один и тот же моноимин соответствующего бензоилацетила Va, который в минеральнокислой среде подобно всем кетиминам распадается на свободный дикетон и соль аммония:

$$\left[R-C_6H_4-COC(NH_2){=}CH_2\right]_{V} \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[R-C_6H_4-COC({=}NH)-CH_3\right]_{Va} \xrightarrow[H_2O]{H^+} \underset{IV}{R-C_6H_4-COCOCH_3} + NH_4X$$

Однако имеющиеся экспериментальные данные не исключали возможности прямого гидролиза простой азот-углеродной связи в ациламиноакрилофенонах III с отщеплением ациламида и непосредственным образованием бензоилацетила IV. В случае правильности этого предположения образование свободных аминосоединений II и V является побочным процессом, протекающим вследствие легкости омыления ацетильного остатка.

Для проверки этого предположения синтезирован α-бензолсульфамидо-β-оксипропиофенон (X) и исследована возможность его превращения в бензоилацетил. Синтез осуществлен по схеме:

$$\underset{VI}{C_6H_5SO_2NH_2} \xrightarrow[NaOH;\ H_2O]{ClCH_2COOH} \underset{VII}{C_6H_5SO_2NHCH_2COOH} \xrightarrow[C_6H_6]{SOCl_2} \underset{VIII}{C_6H_5SO_2NHCH_2COCl}$$

$$\xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} \underset{IX}{C_6H_5COCH_2NHSO_2C_6H_5} \xrightarrow[(CH_3)_2CHOH;\ H_2O]{CH_2O} \underset{X}{C_6H_5COCH(NHSO_2C_6H_5)-CH_2OH}$$

с выходом X более 60%, считая на бензолсульфамид (VI). Полученный α-бензолсульфамидо-β-оксипропиофенон при нагревании с 40%-ной серной кислотой распадался с образованием бензоилацетила (IV) и исходного бензолсульфамида (VI). Выход IV составлял около 90% от теоретического. Таким образом было показано, что отщепление ацильного остатка не является обязательной ступенью при превращении I в IV. С целью исключения возможности изомеризации аминогруппы в иминогруппу авторы по аналогии с выше приведенной схемой из бензолсульфометиламида получили α-бензолсульфометиламидо-β-оксипропиофенон (XI), который при нагревании с 40%-ной серной кислотой аналогично (X) расщепился на бензоилацетил IV и исходный бензолсульфометиламид:

$$\begin{array}{l} C_6H_5COCHCH_2OH \\ \quad\quad | \\ CH_3 - NSO_2C_6H_5 \end{array} \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} \left[\begin{array}{l} C_6H_5COC = CH_2 \\ \quad\quad | \\ H_3O - NSO_2C_6H_5 \end{array}\right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5COCOCH_3 + C_6H_5SO_2NHCH_3$$

Возможность прямого гидролиза азот-углеродной связи в соединениях X и XI следует считать исключенной, так как омыление кислотами α-бензолсульфамидоацетофенона (VIII) и его N-метилированного аналога протекает только при нагревании в запаянной трубке при 140° и приводит к α-амино-, соответственно α-метиламино-ацетофенонам.

Из изложенного с достаточной очевидностью следует, что α-ациламино-β-оксипропиофеноны при нагревании с минеральными кислотами отщепляют молекулу воды и переходят в соответствующие α-ациламиноакрилофеноны, а последние посредством гидролиза простой азот-углеродной связи могут легко превращаться в соответствующие бензоилацетилы. Образование свободных аминосоединений не обязательно и происходит только в тех случаях, когда ацильный остаток легко омыляется.

---

# О КАРБОНИЕВОИОННОМ И СЛОЖНОЭФИРНОМ МЕХАНИЗМАХ КИСЛОТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Г. А. Рудаков**

*(Центральный научно-исследовательский лесохимический институт, Химки Моск. обл.)*

Кислотная изомеризация непредельных углеводородов обычно рассматривается с точки зрения карбониевоионного механизма. Прежде она рассматривалась с точки зрения сложноэфирного механизма.

В результате исследований по изучению изомеризационных превращений терпенов, выполненных совместно с М. М. Шестаевой, А. Т. Марченским и З. С. Хоменко, представляется возможным сделать выводы о роли этих двух механизмов при кислотной каталитической изомеризации непредельных углеводородов.

Реакции, связанные с перемещением двойной связи в соседнее положение, одинаково хорошо объясняются карбониевоионными и сложноэфирным механизмами. К этим реакциям относятся изученные нами превращения $\Delta^3$-карен $\rightarrow$ $\Delta^4$-карен, $\alpha$-пинен $\rightleftarrows$ $\beta$-пинен, дипентен $\rightleftarrows$ терпинолен.

Реакции, связанные с более дальним перемещением двойной связи, также могут быть объяснены с точки зрения обоих механизмов, но сложноэфирный механизм требует многостадийного течения процесса, тогда как карбониевоионный может осуществляться за одну стадию. Например, каталитическая изомеризация дипентена (I) в $\alpha$-терпинен (II) по сложноэфирному механизму требует образования в качестве промежуточного продукта терпинолена (III), тогда как по карбониевоионному механизму может проходить непосредственно:

Доказанное нами образование II непосредственно из I без образования III в качестве промежуточного продукта является серьезным доводом в пользу карбониевоионного механизма этой реакции.

Реакции, связанные с изменением углеродного скелета, такие, как перегруппировки Вагнера и Наметкина, прекрасно объясняются карбониевоионным механизмом и не могут быть объяснены сложноэфирным механизмом.

Имеются, однако, изомеризационные превращения терпенов, объяснить которые с точки зрения карбониевоионного механизма не удается, но которые хорошо объясняются сложноэфирным механизмом.

Рацемизация камфена (IV) в присутствии титановой кислоты протекает в результате двух конкурирующих реакций: перегруппировки Наметкина и обратимых превращений камфен (IV ⇄ трициклен (V). Если рассматривать обе эти реакции с точки зрения карбониевоионного механизма, равновесная смесь камфенил (VI) и борнил (VII) карбоний-ионов будет испытывать превращения по следующей схеме:

Так как согласно карбониевоионных представлений ионы VI

и VII, как правило, превращаются в молекулы IV и V не в результате передачи протона катализатору, а в результате передачи протона другой молекуле терпена, продолжительность существования карбоний-ионов VI и VII и равновесие между ними не должны зависеть от рода использованной в качестве катализатора кислоты. Поэтому с точки зрения карбониевоионной теории соотношение между скоростями рацемизации IV в результате перегруппировки Наметкина и обратимых превращений IV $\rightleftarrows$ V не должно зависеть от рода использованного катализатора. Фактически это не так: при применении в качестве катализаторов сильных кислот превалирует рацемизация камфена из-за перегруппировки Наметкина, при применении же слабых кислот превалирует рацемизация камфена из-за трицикленовой перегруппировки. Это заставляет признать, что реакции, ведущие к рацемизации IV, протекают по двум различным механизмам: карбониевоионному и сложноэфирному одновременно, причем образование V происходит по сложноэфирному механизму из-за разрушения борнильного эфира, аналогично разрушению борнилксантогената.

Одновременное течение реакции по двум механизмам возможно, если признать, что ионы карбония существуют не как свободные ионы, а как ионы, входящие в состав полярного соединения $\overset{\oplus\ominus}{RX}$, где $\overset{\ominus}{X}$ — анион кислоты-катализатора. При применении сильных кислот поляризация RX велика и положительно заряженная часть соединения ведет себя, как свободный ион. При применении слабых кислот поляризация соединения RX незначительна и начинают превалировать реакции, характерные для сложноэфирного механизма.

---

# ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

**В. В. Перекалин**

*(Ленинградский гос. педагогический институт им. А. И. Герцена)*

Высокая реакционная способность непредельных нитросоединений и многообразие путей их химических превращений, обусловленных сопряжением двойных связей и нитрогруппы, делают их ценными исходными продуктами для синтеза многочисленных групп органических соединений: полинитросоединений, нитроаминов, диаминов, нитро- и аминосульфокислот, карбоциклических соединений (получаемых по реакции диенового синтеза) и различных гетероциклов; особенно интересна возможность превращения нитроолефинов в α-тиоамины.

Значение синтезов при участии непредельных нитросоединений возрастает вследствие возможности использования не только моно-, нитро-, но и динитродиолефинов, в которых нитровинильная группа может быть связана с различными алкильными, арильными и гетероциклическими остатками:

$$\overset{+\delta}{\mathrm{CH}}(R)(R_1)=CR_2-N(\rightarrow O)=O^{-\delta}$$

$$O^{-\delta}=N(\rightarrow O)-C(R_2)=\overset{+\delta}{\mathrm{CH}}(R_3)\overset{+\delta}{\mathrm{CH}}=C(R_2)-N(\rightarrow O)=O^{-\delta}$$

где R, $R_1$ — H, алкил, арил, гетероцикл; $R_2$ — H, алкил, арил; $R_3$ — арил.

Нами исследована реакция непредельных нитросоединений с нуклеофильными реагентами — веществами, содержащими подвижные атомы водорода в метильных, метиленовых и метиновых группах: метильными производными некоторых азотсодержащих гетероциклов, малоновым, циануксусным, ацетоуксусным и нитроуксусным эфирами, β-дикетонами (циклическими и с открытой цепью) и β-нитрокетонами.

Избранное направление оказалось весьма плодотворным: оно дало возможность осуществить общий метод введения нит-

роэтильной группы, связанной с различными алифатическими, ароматическими и гетероциклическими остатками, в многочисленные соединения с активными метильными, метиленовыми и метиновыми группами и открыло путь дальнейших химических превращений продуктов, полученных по названной реакции.

Осуществлены простые способы синтеза γ-аминокислот, γ-аминокетонов, пирролидонов, аминопроизводных циклических β-дикетонов и различных гетероциклических аминов. Новой ветвью этих исследований явилась реакция динитродиолефинов с активными метиленовыми компонентами.

Для успеха реакции нитроолефинов с нуклеофильными реагентами решающее значение имеет наличие электронного пробела (+δ) у α-углеродного атома их этиленового остатка; величина пробела в соответствии с экспериментальными данными зависит от химического строения непредельных нитросоединений (природы радикалов, связанных с этиленовой группой).

Для создания достаточно объективных суждений о характере сопряжения в нитроолефинах впервые исследованы интенсивности полос комбинационного рассеяния света серии непредельных нитросоединений. Изменения интенсивности линий нитрогруппы, двойной связи и ароматического ядра колеблются в широких пределах (до 2000 раз), непосредственно отражая их участие в π-электронном взаимодействии. Показано, что нитроолефины представляют единую сопряженную систему; сопряжение особенно возрастает в динитродиолефинах и заметно снижается (нарушение копланарности) при введении алкильных остатков к этиленовому углероду, связанному с нитрогруппой.

Способность метиленовых (и метильных) компонентов конденсироваться с нитроолефинами определяется внешне подвижностью водородных атомов их метиленовых и метильных групп. Исследование дейтерий-обмена серии веществ, содержащих активные метильные группы, показало, что увеличение скорости обмена D и кислотности лишь до известного предела благоприятствуют их реакции с нитроолефинами.

Установлено, что лишь вещества, обладающие оптимальной кислотностью, способны конденсироваться с нитроолефинами, в то время как сильнокислые и слабокислые компоненты не реагировали с ними. Успех взаимодействия зависит от величины электронной плотности у активного центра (углеродного атома метиленовой или метильной группы) в момент реакции. Представление об оптимальной кислотности и максимальной электронной плотности может быть распространено на реакции веществ с подвижными атомами водорода в метильных и метиленовых группах с электрофильными реагентами (диазосоединениями, альдегидами, соединениями с активными двойными связями).

# СИНТЕЗ И КОНФИГУРАЦИЯ ВСЕХ ТЕОРЕТИЧЕСКИ ВОЗМОЖНЫХ ИЗОМЕРОВ 3,4-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, И. Н. Назаров**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Стереоспецифичность реакций изомерных $\Delta^4$-окталин- и декалин-1,2-дикарбоновых кислот в значительной степени зависит от их конфигурации и возможной конверсии циклов. На основании этого представляло интерес исследовать стереохимию изомерных 3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновых кислот, которые имеют более подвижную моноциклическую систему с аналогичным замещением. В этом случае можно было ожидать, что удастся осуществить синтез всех восьми теоретически возможных изомеров этой кислоты.

Ранее нами были получены шесть геометрических изомеров 3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты. Конфигурация всех этих изомеров, принятая на основании стереоспецифических методов их получения, была доказана дополнительно рядом взаимных пространственных превращений.

Два других возможных стереоизомера, обладающих цис-цис-транс- и транс-цис-транс-конфигурацией, не могли быть получены с помощью описанных ранее методов, и их синтез удалось осуществить путем ряда новых стереоспецифических превращений, основанных на реакциях окисления и изомеризациях, связанных с возможной конверсией цикла.

Путем окисления ангидрида цис-цис-$\Delta^4$-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (I) надуксусной кислотой была получена 4-окси-γ-лактокислота (II), дальнейшее окисление которой хромовым ангидридом привело к 4-кето-γ-лактокислоте (III), послужившей исходным продуктом для синтеза цис-цис-транс-3,4-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (IV). Благодаря такому методу получения 4-кето-γ-лактокислота (III) содержит все необходимые элементы нужной конфигурации и, действительно, при восстановлении по Клемменсену

дала цис-цис-транс-кислоту (IV), конфигурацию которой удалось подтвердить рядом стереоспецифических превращений:

HO, —COOH, CH₃, O—CO, CH₃ II; I: CO, O, CO, CH₃, CH₃

O, —COOH(e), (e)CH₃, O—CO(a), CH₃(e) III → —COOH(e), —COOH(a), (e)CH₃, CH₃(e) IV

Для синтеза восьмой возможной транс-цис-транс-кислоты (V) мы исходили из цис-транс-транс-изомера, который, обладая транс-расположением метильных групп, способен к легкой конверсии цикла, благодаря особенностям своей конформационной структуры. Оказалось, что цис-транс-транс-диэфир (VI) при омылении одним молем щелочи способен частично превращаться в полуэфир, отвечающий конверсионной форме (VII), дающий после изомеризации метилатом натрия необходимую транс-цис-транс-3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту (V):

—COOCH₃(a), —COOCH₃(e), (e)CH₃, CH₃(e) VI →

→ —COOH(e), —COOCH₃(a), (a)CH₃, CH₃(a) VII → —COOH(e), —COOH(e), (a)CH₃, CH₃(a) V

Взаимные пространственные превращения всех восьми полученных теоретически возможных стереоизомеров 3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты характеризуются большой подвижностью циклогексанового кольца и их конфигурации отвечают общим представлениям конформационного анализа.

# О НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ α-ОКИСЕЙ

**М. С. Малиновский, А. Г. Юдасина**

*(Днепропетровский гос. университет им. 300-летия воссоединения Украины с Россией)*

Число известных несимметричных α-окисей сравнительно невелико. Между тем эти соединения интересны для изучения взаимного влияния атомов в молекулах органических соединений. Изучение свойств этих веществ и сопоставление их со свойствами симметричных α-окисей даст также ценные сведения о влиянии радикалов на реакционную способность α-окисных соединений.

Нами изучались изомеризация, гидратация и взаимодействие с диэтиламином следующих несимметричных α-окисей: изопропилметилэтилена, трет. бутилметилэтилена, фенилметилэтилена, фенилэтилэтилена, бензилметилэтилена, толилметилэтилена и циклогексилметилэтилена.

Большинство перечисленных окисей в литературе не описано, так же, как и хлоргидрины, из которых они получались обработкой порошкообразным едким кали в эфирном растворе. Лучшие выходы окисей были из хлоргидринов, имеющих радикалы фенил, бензил, толил и циклогексил (кроме метильного).

Почти все полученные окиси проявляют бóльшую или меньшую способность к изомеризации. Некоторые из них (изопропилметилэтилена, трет. бутилметилэтилена и толилметилэтилена) изомеризуются в альдегиды даже при вакуумной перегонке, а другие — в сравнительно мягких условиях (в присутствии 1—2 капель 5%-ной серной кислоты). Значительно труднее изомеризовалась окись бензилметилэтилена. Изомеризацию этой окиси удалось провести только в присутствии 50%-ной серной кислоты, причем продукт изомеризации в основном представлял собой кетон.

При гидратации исследуемых α-окисей в присутствии следов соляной кислоты получаются гликоли с очень малым вы-

ходом; в основном идет изомеризация окисей, а в некоторых случаях осмоление. Полученные данные приводят к выводу, что исследуемые α-окиси легче изомеризуются, чем гидратируются. Так как эти реакции проходили в присутствии кислот в сравнительно мягких условиях, то направление процесса определяется, в основном, строением окиси.

Заместители, входящие в состав исследуемых окисей, как то: ($-CH_3$, $(CH_3)_2CH$, $(CH_3)_3C$, $C_6H_5$, $CH_3-C_6H_4$ и $C_6H_{11}$, $C_6H_5CH_2$, почти все являются электронодонорными. Они вызывают поляризацию молекулы окиси так, что более гидрогенизированный атом углерода становится и более положительным. Кислые катализаторы, образуя оксониевые соединения с окисным кольцом, вызывают поляризацию связи кислорода с менее гидрогенизированным атомом углерода, облегчая разрыв этой связи и тем самым способствуя изомеризации окиси в альдегид или кетон, что можно представить схемой:

$$\underset{R}{\overset{CH_3}{}}\!\!\!>\overset{\delta'+}{C}\underset{O}{\diagdown\!\diagup}\overset{\delta''+}{CH_2} \xrightarrow{HCl} \underset{R}{\overset{CH_3}{}}\!\!\!>C\underset{\overset{+}{O}-H}{\diagdown\!\diagup}CH_2 \longrightarrow \underset{R}{\overset{CH_3}{}}\!\!\!>CH-C\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{smallmatrix}$$

где ($\delta'^{+} < \delta''^{+}$).

Нами изучалось также образование оксаминов с диэтиламином. Указанные выше окиси реагируют с ним только в запаянных трубках в присутствии небольшого количества воды при нагревании до 100°. Полученные оксамины представляют собой жидкости, слегка желтеющие при хранении.

Названия α-окисей нам представляется целесообразным производить следующим образом. В основу названий положить названия предельных углеводородов, наличие окисного кольца обозначать окончанием «оксид», прибавляемого к окончанию предельного углеводорода. За окончанием «оксид» поставить цифру, указывающую, от какого углеродного атома начинается окисное кольцо. (Например: $CH_3-CH(CH_3)-$ $-CH_2CH(CH_3)-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}$—2,4-диметилгексаноксид-5).

# О ВЛИЯНИИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ФАКТОРОВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ α-ИМИНОПОЛИУКСУСНЫХ КИСЛОТ

**М. Н. Щукина, В. Г. Яшунский**

*(Всес. научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе, Москва)*

Нами обнаружено, что на комплексообразующую способность комплексонов в большей степени влияют тонкие структурные особенности, связанные с пространственным расположением различных группировок в молекуле комплексообразователя.

Изучение свойств циклобутандиаминотетрауксусной (I), циклопентандиаминотетрауксусной (II) и циклогексендиаминотетрауксусной (III) кислот

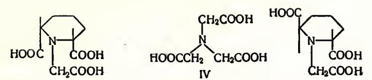
$-N(CH_2COOH)_2$, $-N(CH_2COOH)_2$ I

$-N(CH_2COOH)_2$, $-N(CH_2COOH)_2$ II

$-N(CH_2COOH)_2$, $-N(CH_2COOH)_2$ III

позволяет сделать вывод, что прочность комплекса с металлом зависит от пространственной направленности иминодиуксусных группировок, причем увеличению устойчивости внутрикомплексных металлоциклов способствует сближение и закрепление положения этих группировок относительно углерод-углеродной связи между атомами азота.

Влияние направленности карбоксильных групп было изучено на циклических аналогах нитрилтриуксусной кислоты (IV). Для этой цели были синтезированы не описанные в литературе цис- и транс-изомеры N-(2,6-дикарбокси)-пиперидил-уксусной кислоты:




Как можно было ожидать, константа устойчивости IV оказалась ниже, чем у цис-изомера, и выше, чем у транс-изомера ее циклического аналога.

Таким образом, и пространственная направленная карбоксильных групп (там, где она возможна) оказывает влияние на прочность образуемых комплексонами металлокомплексонов.

Полученные выводы о связи между строением и комплексообразующей способностью могут быть использованы для направленного синтеза комплексонов, приобретающих большое практическое значение.

# К ВОПРОСУ О МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВКАХ ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ α-ГЛИКОЛЕЙ (ИЗОМЕРНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ α,α-МЕТИЛ-ЭТИЛ-БУТИРОФЕНОНА)

**Т. Е. Залесская**

*(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)*

Исследование изомерного превращения α,α-метил-этил-бутирофенона было предпринято с целью выявления направления внутримолекулярной перегруппировки при наличии в молекуле кетона метила и двух этилов и, вследствие этого, возможности протекания процесса изомеризации по различным направлениям. α,α-метил-этил-бутирофенон был подвергнут нагреванию с хлористым цинком и выделена смесь изомерных кетонов. Кетонная фракция подвергнута щелочному расщеплению и выделена углеводородная фракция, представляющая смесь 2-фенилбутана и 3-фенилпентана.

Углеводородная фракция переведена в смесь 2,4-дибензамино-производных, исследование которых, проведенное на основании термического анализа бинарных смесей, показало, что преобладающим в смеси является 3-фенилпентан. Следовательно, изомерное превращение α,α-метил-этил-бутирофенона протекает по двум направлениям: с образованием 3-этил-3-фенил-пентанона-2 и 4-метил-4-фенил-гексанона-3. Преобладающим является первое направление.

Изомерное превращение кетона по двум направлениям наблюдено впервые. Это представляет значительный теоретический интерес.

В свете развитого представления о механизме реакций изомеризации карбонильных соединений и дегидратации α-гликолей обсуждается вопрос о взаимовлиянии углеводородных групп в реакциях I и II рода при молекулярных перегруппировках. Перемещение определенной углеводородной группы обусловливается направлением поляризации и соотноше-

нием поляризуемостей групп. Поляризуемость углеводородной группы зависит от структуры и длины цепи, но не зависит от того, в каком направлении (прямом или обратном) происходит поляризующее действие на углеводородную группу при условии, что этому действию подвергается один и тот же конец цепи.

---

# СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ДИАЛЛИЛА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ С НЕКОТОРЫМИ СВОБОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ

**А. А. Клебанский, В. Ф. Восик**

*(Всес. научно-исследовательский институт синтетического каучука, Ленинград)*

С целью выяснения механизма радикальных реакций, протекающих в процессах структурирования синтетических каучуков, синтезированы соединения, моделирующие структуру основных типов синтетических каучуков на основе хлоропрена, изопрена и бутадиена:

$$CH_3-CCl=CH-CH_2-CH_2-CH=CCl-CH_3 - 1{,}4-4{,}1; \qquad (I)$$

$$CH_3-CCl=CH-CH_2-CH_2-CCl=CH-CH_3 - 1{,}4-1{,}4; \qquad (II)$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{C}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_3 - 1{,}4-1{,}4; \qquad (III)$$

$$CH_3-CH=CH-CH_2-\underset{\displaystyle CH=CH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3 - 1{,}4-1{,}2. \qquad (IV)$$

Соединение (I) получено из 1-иод-3-хлорбутена-2 при помощи Mg-органического синтеза. Соединение (II) — конденсацией 2-хлорбутадиена-1,3 с 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии $FeCl_3$ по реакции:

$$CH_3-CCl=CH-CH_2Cl + CH_2=CCl-CH=CH_2 \xrightarrow{FeCl_3}$$

$$\longrightarrow CH_3-CCl=CH-CH_2-CH_2-CCl=CH-CH_2Cl \xrightarrow[\text{Ni Ренея}]{+H_2}$$

$$\longrightarrow CH_3-CCl=CH-CH_2-CH_2-CCl=CH-CH_3. \qquad (V)$$

Оба димера хлоропрена получены впервые, и строение их доказано методом инфракрасной спектроскопии. Строение промежуточного соединения (V) доказано озонолизом.

Соединения (III) и (IV) получались методами, описанными в литературе.

В качестве источника свободных радикалов были взяты: ди-трет-бутил — перекись, образующая кислородсодержащий радикал $(CH_3)_3CO$, перекись диацетила, дающая при распаде $CH_3$-радикалы, и азотсодержащий свободный радикал, стабильный при обычных условиях — дифенилпикрилгидразил.

Распад трет-бутоксирадикала в зависимости от активности среды протекает по схеме

$$(CH_3)_3CO - OC(CH_3)_3 \rightarrow 2\,(CH_3)_3CO^{\cdot};$$
$$(CH_3)_3CO^{\cdot} + RH \rightarrow (CH_3)_3COH + R^{\cdot};$$
$$(CH_3)_3CO^{\cdot} \rightarrow (CH_3)_2CO + CH_3^{\cdot}.$$

Об активности исследуемых соединений в реакциях отщепления водорода судили по отношению $\frac{(CH_3)_3COH}{(CH_3)_2CO}$.

Исследование проводилось методом инфракрасной спектроскопии. Установлено, что по активности в актах отрыва подвижного водорода α-метиленовой группы линейные димеры располагаются в ряд: димер изопрена → димер дивинила → димер хлоропрена 1,4—4,1 → димер хлоропрена 1,4—1,4. Аналогичная последовательность в реакционной способности установлена в реакциях димеров с дифенилпикрилгидразилом (фотоколориметрически). Такая же последовательность в реакционной способности с этим свободным радикалом найдена для бензольных растворов каучуков, соответствующих синтезированным модельным соединениям.

В реакциях с радикалом $CH_3^{\cdot}$ наряду с отщеплением $H^{\cdot}$ имеет место и реакция присоединения по двойным связям. Установлена относительная активность модельных соединений в этих конкурирующих реакциях.

Полученные результаты для $(CH_3)_3CO^{\cdot}$ и дифенилпикрилгидразила качественно соответствуют данным о поведении каучуков в реакциях структурирования, которые протекают по радикальному механизму.

# ОБ ОГРАНИЧЕННОЙ ПРИМЕНИМОСТИ ПРАВИЛА АУВЕРСА-СКИТА К ДВУЗАМЕЩЕННЫМ ДИАЛКИЛЦИКЛАНАМ

**А. Л. Либерман**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Эмпирическое правило Ауверса — Скита, согласно которому у двузамещенных цикланов транс-формы кипят ниже цис-форм и имеют более низкие показатели преломления и удельного веса, широко обсуждалось в последнее время в литературе. В настоящее время считается общепризнанным, что оно строго выполняется в рядах 1,2-диалкилциклопентанов и 1,2- и 1,4-диалкилциклогексанов.

Нами найдены исключения из этого правила, указывающие на существование новых закономерностей, ограничивающих применимость правила. Так, в названных выше рядах между разностями температур кипения стереоизомеров и числом атомов углерода в молекуле наблюдается линейная зависимость, закономерно приводящая к тому, что при определенном числе атомов углерода в молекуле нижекипящей должна становиться цис-форма. Ряд стереоизомеров с такими обращенными температурами кипения был синтезирован нами в ряду 1,4-диалкилциклогексанов.

Зависимость разностей показателей преломления и удельных весов стереоизомеров от числа атомов углерода в молекуле более сложна, но также указывает на возможность аналогичного нарушения правила. У синтезированных нами стереоизомерных 1,4-ди-трет-бутилциклогексанов эти константы совершенно одинаковы у обеих форм. Можно полагать, что в этом ряду при дальнейшем увеличении молекулярного веса все константы транс-форм окажутся выше, чем у цис-форм.

---

# ХЛОРАЦЕТАЛЬДЕГИД — НОВЫЙ ВИД СЫРЬЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Б. Г. Ясницкий, Е. Б. Дольберг,
С. А. Саркисьянц, Ц. И. Сатановская, А. П. Зайцев**

*(Харьковский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт)*

Изучен ряд методов получения хлорацетальдегида; наиболее рациональным из них оказался метод окисления хлорвинила хлором в водной среде. Изучение кинетики, механизма и аэрогидродинамики этого процесса позволило разработать принципы расчета аппаратуры для проведения процессов одновременной адсорбции жидкостью двух барботируемых газов в условиях высокой турбулентности системы и внедрить процесс в производство. Изучены условия получения высококонцентрированных растворов хлорацетальдегида и их стабильность.

Физико-химическое исследование системы хлорацетальдегид — вода показало наличие в растворе аддуктов нестойкого моногидрата и достаточно устойчивого полугидрата хлорацетальдегида. Была обнаружена возможность превращения полугидрата в димер хлорацетальдегида, ранее в литературе не описанный. Установление возможности димеризации хлорацетальдегида позволило разработать практически приемлемый способ получения с высоким выходом безводного стабильного 100%-ного хлорацетальдегида в виде кристаллического димера. Последний может быть использован взамен безводного мономерного продукта, получаемого с невысокими выходами, загрязненного примесями и чрезвычайно быстро полимеризующегося до высокополимерного соединения. Изучены условия деполимеризации димера. Таким образом, были решены практически важные и ранее не поддававшиеся рациональному разрешению вопросы обезвоживания хлорацетальдегида, его устойчивости и транспортабельности.

Взаимное влияние двух близкорасположенных реакционных групп — метилхлоридной и карбонильной обусловливает повышение реакционной способности каждой из них, благодаря чему в большинстве случаев при реакциях с нуклеофильными реагентами хлорацетальдегид одновременно взаимодействует

по обеим группам. Это позволяет широко использовать хлорацетальдегид для синтеза гетероциклов, содержащих этиленовую группировку. Были предложены рациональные способы получения ряда гетероциклических соединений, часто с количественными выходами аминотиазола, тиазола, фурана, дигидрокумарина, индола, бензтиазола, нафтофурана и др.

Внедрение в производство разработанного нами способа получения аминотиазола из хлорацетальдегида (взамен ранее применявшихся продуктов хлорирования спирта, ацетацеталя или диэтилового эфира) привело к большому экономическому эффекту. Благодаря применению в этом процессе кристаллического димера удалось рационально разрешить задачу получения кристаллического 2-амино-тиазола с высоким выходом, что имеет большое значение в производстве многотоннажного медицинского препарата — норсульфазола.

Применение в качестве исходного вещества димера хлорацетальдегида позволило сознательно управлять направлением основной реакции. Так, в условиях, препятствующих деполимеризации димера (низкая температура, неполярные растворители), повышается относительная реакционная способность хлорметильной группировки при реакции с нуклеофильными реагентами, в то время как в условиях, содействующих деполимеризации (повышенная температура, полярные растворители), основным направлением реакции является взаимодействие по карбонильной группе. Используя эту закономерность, удалось разработать ряд новых методов получения практически важных соединений: хлорэтиленциангидрин, β-хлормолочная и β-хлоракриловая кислоты, фенилацетальдегид, нафтилацетальдегид и др.; эти методы по техноэкономическим соображениям имеют преимущества перед методами, известными ранее.

Большой техноэкономический эффект дают разработанные нами методы получения важного для народного хозяйства продукта монохлоруксусной кислоты путем окисления хлорацетальдегида. Из ряда предложенных методов — фотохимического окисления хлором, каталитического окисления кислородом и окисления азотной кислотой с участием инициаторов — наибольшее значение имеет последний, который позволяет проводить процесс за короткое время в непрерывном потоке и обусловливает получение высококачественного продукта с выходом, близким к количественному.

Благодаря проведенным работам хлорацетальдегид в настоящее время в нашей стране является дешевым и доступным видом сырья и, обладая высокой и разнообразной реакционной способностью, может и должен найти широкое внедрение в различных отраслях химической промышленности.

# ПРОИЗВОДСТВО ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА КАК ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ТИПА «НАЙЛОН»

**М. С. Вилесова, З. С. Ванюшина, Г. А. Чистякова**

*(Ленинградский гос. институт прикладной химии)*

Наиболее распространенным методом синтеза гексаметилендиамина является каталитическое гидрирование адипонитрила, получаемого на основе бензола или фенола. Имеющиеся литературные данные (в основном, патентного характера) не содержат определенных рекомендаций в отношении применяемых катализаторов и условий проведения процесса. Кроме того, процесс гидрирования преимущественно проводится в периодических условиях.

Нами разработан непрерывный метод синтеза гексаметилендиамина путем гидрирования адипонитрила (на стационарном катализаторе), обеспечивающий, по сравнению с периодическим, значительно более совершенную технику и экономику производства. Получен катализатор гидрирования (кобальт на активной окиси алюминия), обладающий высокой активностью, селективностью и достаточно длительным временем работы. Установлены оптимальные условия проведения процесса, обеспечивающие выход гексаметилендиамина 85—90% от теоретического. Разработаны и сравнены различные методы анализа продуктов гидрирования адипонитрила (фракционной разгонкой, по формам азота и путем снятия инфракрасных спектров). Рекомендовано определение конверсии адипонитрила методом инфракрасной спектроскопии. Изучены условия выделения гексаметилендиамина путем ректификации продуктов гидрирования адипонитрила. Для обеспечения получения гексаметилендиамина высокой степени чистоты предложен метод контроля процесса ректификации и качества гексаметилендиамина по инфракрасным спектрам фракций, позволяющий определять незначительные количества примесей, не поддающихся анализу обычными методами.

Данные, полученные при проведении указанного исследования, положены в основу проектов крупных цехов по получению гексаметилендиамина.

# ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОАМИЛЕН-ИЗОПРЕНОВЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ ХЕМОСОРБЦИЙ

**М. И. Богданов, Е. П. Крушинская**

*(Ярославский технологический институт)*

Из имеющихся способов производства изопрена наиболее экономичен способ получения его из изопентана дегидрированием последнего.

При получении изопрена по этому методу весьма сложной (вследствие близости температур кипения компонентов) и в настоящее время мало изученной стадией является процесс разделения изоамилен-изопреновых смесей с целью выделения высококонцентрированных изопрена и изоамилена.

Задача проведенного исследования состояла в проверке эффективности водно-аммиачного раствора ацетата меди для разделения изоамилен-изопреновых смесей методом хемосорбции и в разработке других более эффективных хемосорбентов путем изучения влияния природы аниона и адденда на свойства поглотительного раствора.

Были приготовлены водно-аммиачные растворы солей меди различных кислот (муравьиной, винной, антраниловой, салициловой и др.) и изучены их свойства, главным образом сорбционная емкость в зависимости от химического состава раствора, температуры и концентрации изопрена в смеси, скорость процесса абсорбции изопрена, полнота удаления изопрена при нагревании растворов и стабильность последних в процессе нагревания. Установлено, что водно-аммиачный раствор ацетата меди, применяемый в промышленности для разделения углеводородных смесей фракции $C_4$, имеет очень малую сорбционную емкость по изопрену и поэтому является неэффективным. Тартратный раствор с одинаковым содержанием одновалентной меди имеет еще более низкую сорбционную емкость.

Сорбционная емкость антранилатного и формиатного (с содержанием одновалентной меди 4,0—4,5 *г-атом/л*) растворов превышает сорбционную емкость ацетатного раствора на 70—40% соответственно. Наибольшую сорбционную емкость имеет водноаммиачный раствор салицилата меди. Растворимость

изопрена в салицилатном растворе превышает растворимость изопрена в ацетатном растворе в 4—7 раз. Высокая растворимость изопрена позволяет проводить процесс абсорбции при температурах выше 0°, что является большим преимуществом этого раствора.

Растворимость изоамиленов (смесь β- и γ-изомеров) в салицилатном растворе также увеличивается до 0,09 *моль/л* при 0° вместо 0,01 *моль/л* в ацетатном растворе. К недостаткам салицилатного раствора относится их повышенная вязкость. Абсорбция изопрена поглотительным раствором в кинетической области протекает быстро и в течение 1 минуты достигает 90% от разновесной концентрации для ацетатного и 80—84% для салицилатного растворов.

При нагревании салицилатного раствора до 90—100° под атмосферным давлением в статических условиях достигается практически полная десорбция изопрена. При испытании салицилатного раствора на стабильность в запаянных ампулах при 100° в течение 100 часов изменения химического состава раствора не наблюдалось.

---

# НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РЕАКЦИИ ДЕСТРУКТИВНОГО НИТРОВАНИЯ ЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

**А. Д. Николаева, Г. Х. Камай**

*(Казанский химико-технологический институт)*

Несмотря на большое значение реакции деструктивного нитрования непредельных соединений концентрированной азотной кислотой для синтеза полинитросоединений, этой реакции посвящено мало исследований.

Наиболее распространенной схемой химических превращений промежуточных соединений, образующихся в процессе деструктивного нитрования, является схема Мак Ки, представленная автором на примере взаимодействия этилена с азотной кислотой. Первичной стадией этой реакции Мак Ки считает возникновение 2-нитроэтанола, которое через прожуточное образование нитроуксусной кислоты превращается далее в мононитрометан. Путем ступенчатого нитрования мононитрометана получается нитроформ.

Единственным доказательством схемы Мак Ки было наличие в реакционной смеси нитроэтилового спирта.

Нами доказано, что 2-нитроэтанол является не промежуточным, а побочным продуктом реакции, а мононитрометан в данных конкретных условиях осуществления реакции в тринитрометан не превращается.

Нами исследовано взаимодействие концентрированной азотной кислоты с этиленом, пропиленом, кетеном, азотнокислой винилртутью, нитроуксусной кислотой, 2-нитроэтанолом и др. и предложена новая схема реакции деструктивного нитрования этиленовых углеводородов, которая рассматривается как сложная система процессов нитрования и окисления, неразрывно связанных между собой.

На целом ряде примеров доказано, что реакция деструктивного нитрования представляет собою систему двух конкурирующих реакций: собственно реакции деструктивного нитро-

11 Заказ № 1012

вания и реакции образования нитроалкоголей. Соотношение этих конкурирующих реакций зависит от наличия электроотрицательного заместителя в молекуле олефина.

Исследован характер влияния азотнокислой ртути на процесс деструктивного нитрования непредельных углеводородов. Найдено, что роль катализатора состоит во введении в молекулу нитруемого вещества электроотрицательной группы.

Доказано, что непредельные соединения, содержащие в качестве заместителей электроноакцепторные группы, например галоид или нитрогруппу, легко подвергаются деструктивному нитрованию в отсутствие катализатора.

При деструктивном нитровании галоидолефинов удалось выделить ряд промежуточных продуктов, существование которых предполагалось на основании нашей схемы реакции.

В результате исследования реакции взаимодействия галоидолефинов с концентрированной азотной кислотой найден новый метод синтеза галоидтринитропарафинов и галоиддинитропарафинов, отличающийся простотой проведения эксперимента.

Этот способ был применен нами для получения хлортринитрометана из хлористого винила, хлористого аллила и 2-хлорпропилена, дихлординитрометана из бромистого винила и бромистого аллила, дихлординитрометана и дибромдинитрометана соответственно из хлористого винилидена и бромистого винилидена; 1,2-дихлор-2,2-динитроэтана из 2,3-дихлорпропилена; 1,2-дибром-2,2-динитроэтана из 2,3-дибромпропилена и др.

На примере нитрования изонитрозометана исследована возможность возникновения изонитрозосоединений в качестве промежуточных продуктов реакции деструктивного нитрования.

При изучении реакции взаимодействия изонитрозометана (формоксима) с концентрированной азотной кислотой, насыщенной окислами азота, открыт новый способ получения тринитрометана.

---

# КАТИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ ОЛЕФИНАМИ

**В. И. Исагулянц**

*(Московский нефтяной институт им. И. М. Губкина)*

Преимущество применения катионообменных смол в реакции алкилирования фенолов олефинами заключается в том, что последние, являясь твердыми нерастворимыми в воде и органических растворителях веществами, легко отделяются от продуктов реакции, и из реакционной смеси перегонкой легко выделяются продукты алкилирования.

Другие преимущества применения катионитов следующие: отсутствие коррозии, очень высокое превращение фенола, чистота полученных продуктов алкилирования, селективность реакции и почти полное отсутствие побочных продуктов.

Важным преимуществом применения катионитов в качестве катализаторов является возможность многократного использования катионитов и легкая их регенерация.

В настоящей работе исследована реакция алкилирования фенола, пара-крезола и пара-оксианизола изобутиленом, амиленами, диизобутиленом, изононенами, циклогексеном, окталином, стиролом и метилстиролом в статических условиях. Изучены отдельные факторы реакции. В качестве катионита исследованы отечественные катиониты: КУ-1 и КУ-2.

Детально исследована реакция алкилирования фенола диизобутиленовой фракцией, выделенной из промышленного полимербензина в присутствии катионита КУ-2, представляющего собою сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола.

Изучены влияние количества катализатора, температура и продолжительность реакции в статических условиях. На основании полученных данных при изучении реакции в статических условиях разработан непрерывный метод алкилирования фенола фракцией диизобутилена. Изучены влияние темпера-

туры и объемной скорости на выход алкилата (превращение фенола). При температуре 110° и объемной скорости подачи смеси фенола и диизобутиленовой фракции, равной 0,3, достигнуто почти количественное превращение фенола за один проход.

Разработанный новый непрерывный метод получения замещенных фенолов в присутствии катионита КУ-2 позволяет получать нужные для народного хозяйства замещенные фенолы с количественным превращением фенола.

В новом методе реакционная смесь не подвергается промыванию и поэтому не образуется сточных вод, содержащих фенол. Метод принят к внедрению в производство.

---

# ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА И ТРИХЛОРЭТИЛЕНА ПРИ ВЫСОКИХ И СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

**В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Нами установлено, что тетрахлорэтилен не способен к полимеризации даже при давлениях до 30 000 *кг/см²* и температуре 200°. Исследование при давлениях до 1870 *кг/см²* и температуре 350° показало, что тетрахлорэтилен в этих условиях претерпевает термические превращения с образованием в качестве главных продуктов смеси гексахлорбутадиена и гексахлорэтана. Эти превращения существенно ускоряются давлением. Давление оказывает также значительное влияние на величину весового отношения гексахлорбутадиена к гексахлорэтану; эта величина уменьшается при увеличении давления в результате того, что давление ускоряет также термические превращения гексахлорбутадиена в смолистые продукты.

Путем применения метода переходного состояния удалось с удовлетворительным приближением предвычислить изменение константы скорости с давлением. Предложена схема радикально-цепного процесса, которая объясняет образование основных продуктов реакции.

Нами также изучены термические превращения трихлорэтилена при 200—250° и давлениях до 1300 *кг/см²*. В этих условиях в качестве главного продукта реакции образуется 1,1,2,4,4-пентахлорбутадиен-1,3; в меньших количествах образуются несимметричный тетрахлорэтан, симметричный тетрахлорэтан, тетрахлорэтилен и пентахлорэтан. Наблюдается также образование значительных количеств $HCl$.

Термические превращения трихлорэтилена существенно ускоряются давлением. При давлении 40 *кг/см²* и 250° реакция проходит за 3 часа на 30%, а при 1100—1300 *кг/см²* — на 83%. При давлении 25 000 *кг/см²* и 190° реакция протекает с сильным самоускорением, приводя к карбонизации вещества.

Мы предполагаем, что процесс протекает через промежуточное образование димера (1,1,3,3,4,4-гексахлорбутена-1), который, отщепляя HCl, образует пентахлорбутадиен. Это предположение подтверждается тем фактом, что, как оказалось, 1,1,3,3,4,4-гексахлорбутен-1 способен отщеплять HCl уже при 220° и атмосферном давлении.

Следует отметить, что в результате хлорирования 1,1,2-4,4-пентахлорбутадиена-1,3 и последующего дегидрохлорирования образуется гексахлорбутадиен-1,3.

Приведенные экспериментальные данные иллюстрируют бо́льшую способность трихлорэтилена к реакции присоединения по двойной связи по сравнению с тетрахлорэтиленом, что, по-видимому, частично обусловлено наличием у трихлорэтилена меньших пространственных затруднений.

---

# ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГРУППЕ ОКСИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**С. Н. Данилов, В. Ф. Казимирова, А. А. Лопатенок**

*(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)*

Как было показано ранее (С. Н. Данилов, Э. Д. Венус-Данилова), альдегидам и оксиальдегидам свойственны реакции одновременного внутримолекулярного окисления-восстановления, а именно: кетонная, оксикетонная и сахариновая перегруппировки (последняя для самих оксиальдегидов и через галогеноальдегиды — С. Н. Данилов, Э. Д. Венус-Данилова, А. М. Гахокидзе), а также реакция Канниццаро — типичная реакция одновременного межмолекулярного окисления-восстановления.

Для понимания механизма реакций сахариновой перегруппировки и реакции Канниццаро существенным фактом является специфическое действие катализаторов (гидроокиси свинца — С. Н. Данилов, Э. Д. Венус-Данилова, В. Ф. Казимирова). Большое значение условий кислотно-щелочно-солевого катализа видно на многих примерах превращений сахаров и других оксикарбонильных соединений, например на ходе реакции эпимеризации моноз в присутствии минеральных и органических оснований (С. Н. Данилов, Э. Д. Венус-Данилова, П. С. Шантарович).

При рассмотрении механизма реакции Канниццаро в присутствии щелочи необходимо учитывать фактическое присоединение щелочи, а не воды. Реакция Канниццаро устраняется блокированием альдегидной группы (сульфитом натрия), а для моноз не проходит при разных концентрациях водородных ионов. Необходимо, как было показано прежде А. Н. Бахом, прибавление в щелочную среду паладиевого катализатора. Интересно сопоставление $\alpha$, $\beta$ и al-форм моноз в отношении прохождения реакции Канниццаро.

Существенное значение в прохождении реакций одновременного окисления-восстановления имеют каталитические реакции в комплексе, подвижность протонов, окислительно-восстановительные характеристики веществ.

Особый тип реакций межмолекулярного окисления-восстановления представляют реакции гидролитического отщепления эфирных групп.

Широко распространенные в природе дезоксидированные сахара, видимо, образуются вследствие реакции типа сахариновой перегруппировки. В лабораторных условиях дезоксидированные полисахариды можно получить расщеплением эфиров натрием в жидком аммиаке, например циапэтоксильных и других эфиров целлюлозы.

В лабораторных условиях большое значение для синтезов приобрели ангидриды сахаров. Представляют большой интерес также ангидриды полисахаридов, которые можно получить, по нашим данным, например, отщеплением толуолсульфокислот от толуолсульфокислотных производных полисахаридов при действии натрия в жидком аммиаке или пиперидина.

Направление реакций в сторону образования ангидридов или дезоксипроизводных полисахаридов зависит от природы реагента и, в особенности, от свойств отщепляемых радикалов.

---

# ХИМИЯ МЕТИЛЛАКТОЛИДОВ α-КЕТОСПИРТОВ

**Т. И. Темникова**

*(Ленинградский гос. университет им. А. А. Жданова)*

В последние годы благодаря разработке метода получения метиллактолидов и обстоятельному исследованию их таутомерных или лактольных форм α-кетоспиртов

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\diagdown R''}{\overset{OH\diagup}{C}}-R' \rightleftarrows R-\overset{OH}{\underset{|}{C}}\overset{O}{\diagup\diagdown}\underset{\diagdown R''}{\overset{\diagup R'}{C}}$$

была установлена их нестабильность. Первый представитель метиллактолидов был получен в 1948 г. Т. И. Темниковой и Е. Н. Кропачевой.

В течение последних десяти лет был накоплен значительный экспериментальный материал, на основе которого в настоящее время можно сделать ряд обобщений.

Метиллактолиды жирно-ароматических α-катоспиртов весьма реакционноспособны. При гидролизе их в кислой среде получаются отвечающие им кетоспирты; этот метод в некоторых случаях является единственным методом получения индивидуальных жирно-ароматических α-кетоспиртов, тогда как другие методы обычно приводят к образованию частично также изомерных кетолов независимо от относительной устойчивости последних.

Метиллактолиды, содержащие при углеродном атоме окисного цикла водород и метил или этил, легко полимеризуются при стоянии. В присутствии кислых катализаторов происходит изомеризация метиллактолидов в метиловые эфиры изомерных α-кетоспиртов; при изомеризации наблюдается определенная направленность процесса.

Раскрытие окисного цикла с образованием полимерных продуктов или продуктов изомерного превращения происходит тем легче, чем в большей степени заместители подают электроны

к тому углероду окисного цикла, около которого стоит метоксигруппа. Вследствие этого устойчивость алкиллактолидов падает при переходе от метиллактолидов к этил- и изопропиллактолидам. При введении в пара-положение бензольного ядра электронодонорных заместителей (группы $CH_3O$) способность к полимеризации и изомеризации также повышается.

Наличие в метиллактолидах при окисном цикле электронодонорной группировки — метоксигруппы — приводит к весьма легкому раскрытию цикла со стороны метоксигруппы, причем подавляющее большинство реагентов, независимо от их нуклеофильности и условий реакции, присоединяется к окисному циклу со стороны группы $CH_3O$, что заметно отличает метиллактолиды от других соединений, содержащих α-окисный цикл.

Присоединение различных реагентов по окисному циклу позволяет перейти к другим производным кетоспиртов — смешанным кеталям, гидразидо-гидразонам и т. п., которые другим путем не могут быть получены. При присоединении к метиллактолидам органических кислот образуются эфиры кетоспиртов; некоторые из них удается получить только таким путем.

Сравнение ИК-спектров поглощения метиллактолидов, отвечающих им α-кетоспиртов и их метиловых эфиров позволило установить характерную частоту для α-метоксиокисного цикла. Отсутствие в той же области спектра частоты поглощения у α-кетоспиртов является указанием на отсутствие в растворах α-кетоспиртов в равновесии заметного количества лактольной формы. Несколько ранее в работе Темниковой и Тихомоловой был обсужден этот вопрос и на основании теоретических соображений был сделан вывод, что лактольная форма может присутствовать в равновесии с α-кетоспиртовой лишь как псевдомерная форма.

## СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ЭНОЛАЦЕТАТОВ

**И. В. Мачинская, В. А. Бархаш**

*(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)*

Энолацетаты альдегидов и кетонов при действии N-бромсукцинимида легко могут быть превращены в соответствующие бромзамещенные (бром в аллильном положении), которые могут служить исходными веществами для синтеза разнообразных органических соединений. Так, из циклогексанона нам удалось синтезировать 2-метил-3-карбэтокси-4,5,6,7-тетрагидрокумарон (I) (выход 74%) и 2-этокси-3-карбэтокси-4,5,6,7-тетрагидрокумарон (II) (выход 65%) по схеме

$(CH_3CO)_2O$ $(H_2SO_4)$ → OCOCH₃; $C_4H_4O_2NBr$ → Br, $OCOCH_3$ →

$+ \; CH_2-COOC_2H_5 / COX$ $(-CH_3COOH)$ → $COOC_2H_5$, $X$

I $X = CH_3$; II $X = OC_2H_5$.

Показано, что в аналогичную реакцию в качестве исходных материалов могут быть применены энантол, а также метилкетоны общей формулы $CH_3COCH_2CH_2R$ (метилпропилкетон и бензилацетон), енолацетаты которых при бромировании N-бромсукцинимидом образуют бромзамещенные типов: $R-CHBr-CH=CHOCOCH_3$ (А) (или $CH_3C(OCOCH_3)=$ $=CH-CHBr-R$ (Б). Взаимодействие этих бромзамещенных с натрацетоуксусным эфиром приводит к образованию производных пирана. Нами синтезированы 2-метил-4-бутил-3-карбэтоксипиран (III) (выход 69%); 2,4,6-триметил-3-карбэтокси-

пиран (IV) (выход 63,4%) и 2,6-диметил-4-фенил-3-карбэтоксипиран (V) (выход 61,5%) по схеме

$$\begin{matrix} & & R \\ & & | \\ & & CHBr \\ & / & \\ & CH & \\ & \| & \\ R'-C & & \\ & \diagdown & \\ & & OCOCH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ COCH_3 \end{matrix} \xrightarrow[(C_2H_5ONa)]{-CH_3COOH}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} & & R & & \\ & & | & & \\ & & CH & & \\ & / & & \diagdown & \\ HC & & & & C-COOC_2H_5 \\ \| & & & & \| \\ R'-C & & & & C-CH_3 \\ & \diagdown & & / & \\ & & O & & \end{matrix}$$

III $R=C_4H_9$ и $R'=H$; IV $R=CH_3$ и $R'=CH_3$; V $R=C_6H_5$ и $R'=CH_3$; IV и V при нагревании со щелочью подвергаются гидролизу и декарбоксилированию с образованием 2,4,6-триметилпирана и 2,6-диметил-4-фенилпирана соответственно.

Разработанный нами синтез производных пирана является, по-видимому, общим и делает доступными эти мало изученные соединения.

С целью разработки методов введения алкильных групп в молекулы карбонильных соединений в α-, соответственно β-положение к карбонильной группе исследована реакция взаимодействия бромзамещенных енолацетатов с магнийорганическими соединениями. Установлено, что при взаимодействии бромзамещенного енолацетата циклогексанона с магнийбромэтилом, взятым в количестве двух молей на один моль бромзамещенного енолацетата, получается α-этилциклогексанон с выходом 60% теоретического. То обстоятельство, что в процессе взаимодействия бромзамещенного енолацетата с магнийорганическим соединением, наряду с замещением атома брома на алкил, имеет место также отщепление ацетильной группы, значительно упрощает разработанный нами метод. В результате реакции образуется непосредственно продукт алкилирования исходного карбонильного соединения.

Интересно отметить, что при взаимодействии бромзамещенного енолацетата циклогексанона с трехмолярным количеством магнийбромэтила получается 1,2-диэтилциклогексанол-1 (выход 40%). Таким образом, нам удалось в одну стадию (без

выделения α-этилциклогексанона) осуществить получение соответствующего третичного спирта:

$$\text{1,1-диэтил-2-этилциклогексанол-1 (HO, }C_2H_5\text{; }-C_2H_5) \xleftarrow{3C_2H_5MgBr} \text{1-ацетокси-6-бромциклогексен-1 (OCOCH}_3\text{; }-Br) \xrightarrow{+\ 2C_2H_5MgBr} \text{2-этилциклогексанон (O; }-C_2H_5)$$

Аналогичные результаты были получены нами и с енолацетатами масляного альдегида и метилпропилкетона, которые образуют бромзамещенные енолацетаты типа А и Б (см. выше). При взаимодействии с двумолярным количеством магнийбромэтила они легко превращались в β-этилзамещенные соответствующих карбонильных соединений — 3-метилпентаналь-1 (VII) (выход 41%) и 3-метилгексанон-5 (VIII) (выход 52%).

При взаимодействии же указанных бромзамещенных енолацетатов с трехмолярным количеством магнийбромэтила получаются в одну стадию соответствующие вторичный и третичный спирты — 3-метилгептанол-5 (IX) (выход 74,5%), и 3,5-диметилгептанол-3 (X) (выход 60%):

$$CH_3\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}HCH_2CHOH-C_2H_5 \xleftarrow{3C_2H_5MgBr} CH_3CHBr-CH=CH(OCOCH_3) \xrightarrow{2C_2H_5MgBr}$$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}H-CH_2-CHO$$

$$CH_3-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}H-CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}}-CH_3 \xleftarrow{3C_2H_5MgBr} CH_3CHBr-CH=\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{2C_2H_5MgBr}$$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}HCH_2COCH_3$$

Разработанный нами метод моноалкилирования карбонильных соединений в α-, соответственно β-положении позволяет осуществлять алкилирование в мягких условиях и получать продукты с определенным положением алкильной группы без примеси полиалкилзамещенных продуктов. Этот метод может найти применение для синтеза природных продуктов и их аналогов.

---

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЛИКОЛЕЙ С АЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ И ДИКЕТЕНОМ

**Н. А. Даев, В. М. Дашунин**

*(Всес. научно-исследовательский институт синтетических и натуральных душистых веществ, Москва)*

За последнее время благодаря работам Карролла, Каймеля, Лейси и Назарова получил широкое развитие метод синтеза этиленовых кетонов и диенонов пиролизом ацетоацетатов третичных этиленовых и ацетиленовых спиртов. Желая распространить этот метод на предельные оксисоединения, мы исследовали взаимодействие пинакона, этиленгликоля, гександиола-1,6 и бензипинакона с ацетоуксусным эфиром и дикетеном с целью получения их ацетоацетатов и изучения их превращений при нагревании.

В частности, в случае пинакона можно было ожидать образования 2,3-диметилгептен-2-она-6, являющегося промежуточным продуктом в синтезе ирона, обладающего ценными парфюмерными качествами.

При кипячении смеси пинакона и ацетоуксусного эфира имеет место кетонное расщепление последнего с образованием спирта и ацетона за счет воды, получающейся при дегидратации пинакона в 2,3-диметилбутадиен-1,3 и, отчасти, 2,3-диметилбутен-3-ол-2 (10%). Одновременно образуется с выходом 10—15% 2,3-диметилгептен-2-он-6:

$$(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2 + CH_3COCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3COCH_3 + CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2 + CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)(OH)-CH_3 +$$

$$+ \; (CH_3)_2C{=}C(CH_3)CH_2CH_2COCH_3 + C_2H_5OH + CO_2.$$

Кетонное расщепление при кипячении с пинаконом претерпевает не только сам ацетоуксусный эфир, но и его алкильные производные, что установлено на примере бензилацетоуксусного эфира и 2,3-диметилбутен-2-илацетоуксусного эфира, где были получены лишь продукты нормального кетонного расщепления.

Взаимодействием пинакона с дикетеном в присутствии пиридина был получен диацетоацетат пинакона (выход 80%, т. пл. 134—135°), который при 180—200° распадается с выделением $CO_2$ и образованием ацетона, 2,3-диметилбутадиена-1,3 (47%), 2,3-диметилбутен-3-ола-2 (17%) и 2,3-диметилгептен-2-она-6 (20,5%), а также небольших количеств пинакона и дегидрацетовой кислоты:

$$CH_3COCH_2COOC(CH_3)_2{-}C(CH_3)_2OCOCH_2COCH_3 \rightarrow H_2C{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2 + CH_3COCH_3 +$$

$$+ \; (CH_3)_2C{=}C(CH_3)CH_2CH_2COCH_3 \; + \; (CH_3)_2C(OH){-}C(OH)(CH_3)_2 \; +$$

$$+ \; \text{(дегидрацетовая кислота: цикл } C(=O){-}CHCOCH_3{-}C(=O){-}O{-}C(CH_3){=}C{-})$$

Таким образом, 2,3-диметилгептен-2-он-6 образуется из пинакона и ацетоуксусного эфира, по-видимому, через диацетоацетат пинакона, который в условиях реакции претерпевает термический распад.

В отличие от пинакона, этиленгликоль и гександиол-1,6 при кипячении с ацетоуксусным эфиром превращаются в их диацетоацетаты с выходом 34 и 25% соответственно:

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + HO(CH_2)_n OH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3COCH_2COO(CH_2)_n OCOCH_2COCH_3 + C_2H_5OH$$

Эти же диацетоацетаты получаются с выходом 75 и 60% соответственно при действии дикетена на упомянутые гликоли в присутствии пиридина.

Строение полученных диацетоацетатов доказано переэтерификацией при кипячении с избытком этанола или бутанола с образованием гликоля и соответствующего эфира ацетоуксусной кислоты, а также расщеплением при действии водной щелочи с образованием гликоля, ацетата и уксусной кислоты.

В отличие от диацетоацетата пинакона, ацетоацетаты этиленгликоля и гександиола-1,6 не склонны к распаду с выделением $CO_2$ и этиленовых или диеновых углеводородов. Эти диацетоацетаты при нагревании имеют склонность к циклизации в дегидрацетовую кислоту, а при 340—370° осмоляются.

Бензпинакон при кипячении с ацетоуксусным эфиром претерпевает расщепление по связи С—С с образованием бензофенона (30—40%) и бензгидрилацетоуксусного эфира (12%). Последний, по-видимому, получается из ацетоуксусного эфира и бензгидрола, образующегося при расщеплении бензпинакона:

$$(C_6H_5)_2CHOH + CH_3COCH_2COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COCH[CH(C_6H_5)_2]COOC_2H_5 + H_2O.$$

При действии дикетена в присутствии пиридина бензпинакон дегидратируется, превращаясь в окись тетрафенилэтилена (75%):

$$(C_6H_5)_2C(OH)-C(OH)(C_6H_5)_2 + \underbrace{CH_2=C-CH_2-C=O}_{O} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C_6H_5)_2C\overset{O}{-}C(C_6H_5)_2 + CH_3COCH_3 + CO_2$$

# СИНТЕЗ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ТЕРПЕНОИДНОГО СТРОЕНИЯ

**Н. И. Скворцова, В. Я. Токарева**

*(Всес. научно-исследовательский институт синтетических и натуральных душистых веществ, Москва)*

Сделана попытка использовать геранилхлорид (I) и метилгеранилхлорид (Ia), являющиеся в настоящее время сравнительно доступными продуктами, для получения некоторых сесквитерпеновых спиртов, таких как неролидол (III) и метилнеролидол (IIIa), а также соответствующих альдегидов, как фарнезаль (IV) и метилфарнезаль (IVa) по схеме

$$(H_3C)_2C=C(R)-CH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_2Cl \xrightarrow[\text{кетоние расщепление}]{+CH_3COCH(Na)COOC_2H_5;}$$

I R = H геранилхлорид
Ia R = $CH_3$ метилгеранилхлорид

$$\longrightarrow (H_3C)_2C=C(R)-CH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_2CH_2COCH_3 \rightarrow \xrightarrow[\text{гидролиз}]{+CH_2=CHMgBr}$$

II R = H геранилацетон
IIa R = $CH_3$ метилгеранилацетон

$$\longrightarrow (H_3C)_2C=C(R)-CH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_2CH_2C(CH_3)(OH)CH=CH_2 \rightarrow$$

III R = H неролидол
IIIa R = $CH_3$ метилнеролидол

$$\longrightarrow (H_3C)_2C=C(R)-CH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_2CH_2C(CH_3)=CHCHO$$

12 Заказ № 1012

IV R = H фарнезаль
IVa R = $CH_3$ метилфарнезаль

Получение геранилацетона и метилгеранилацетона проводилось без выделения замещенных ацетоуксусных эфиров из реакционной смеси. Превращение II и IIa в III и IIIa соответственно было осуществлено взаимодействием этих кетонов с винилмагнийбромидом, который легко получается по методу, предложенному Норманом. Выход III и IIIa составил около 50% от теоретического, считая на исходный кетон. Превращение этих третичных непредельных спиртов в альдегиды фарнезаль (IV) и метилфарнезаль (IVa) осуществлено аллильной перегруппировкой и окислением под действием хромовой смеси. Метилнеролидол и метилфарнезаль в литературе не описаны; они обладают характерным цветочным запахом.

Таким образом, на основе использования терпеновых хлоридов — важнейших полупродуктов синтеза цитраля и ирона — осуществлен новый метод получения сесквитерпеновых спиртов неролидола и метилнеролидола, а также альдегидов фарнезаля и метилфарнезаля.

---

# АЦЕТИЛИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

**В. Е. Сибирцева, В. Н. Белов**

*(Всес. научно-исследовательский институт синтетических и натуральных душистых веществ, Москва)*

Исследовано взаимодействие уксусного ангидрида с гептином-1 в присутствии трехфтористого бора, а также его комплексов с эфиром и уксусным ангидридом.

Установлено, что единственным продуктом реакции в этих случаях является β-дикетон (нонадион-2,4), образование которого можно объяснить как результат непосредственного присоединения уксусного ангидрида и трехфтористого бора к гептину-1. Гидролиз такого комплекса приводит к образованию соответствующего β-дикетона с выходом 47%. Реакция может быть представлена схемой

$$RC\equiv CH + \begin{matrix} CH_3CO \\ \quad\diagdown \\ \quad O\cdot BF_3 \\ \quad\diagup \\ CH_3CO \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} RC = CH - COCH_3 \\ | \\ O \ldots BF_3 \\ | \\ COCH_3 \end{matrix} \xrightarrow[CH_3COONa]{HOH}$$

$$\longrightarrow \left[\begin{matrix} RC = CH - COCH_3 \\ | \\ OH \end{matrix}\right] \rightleftarrows \begin{matrix} RC - CH_2 - C - CH_3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ O \qquad\qquad O \end{matrix}$$

Детально изучено взаимодействие уксусного ангидрида с гептином-1 в присутствии хлористого цинка с целью выяснения, не происходит ли в этом случае образование дикетона. Действительно, в продуктах реакции после гидролиза водой удалось установить, помимо непредельного хлоркетона (4-хлорнонен-2-она), наличие также β-дикетона (нонадиона-2,4) в соотношениях 2 : 1. Образование дикетона (энольной формы) может быть представлено схемой, аналогичной приведенной

выше. Для образования же непредельного хлоркетона может быть предложен следующий механизм:

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ Cl \quad C\equiv CH \\ | \qquad\qquad O\begin{matrix}COCH_3 \\ COCH_3\end{matrix} \\ Cl-Zn \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R \\ | \\ Cl-C{=}CHCOCH_3 \end{array} + ClZnOCOCH_3$$

Кетон ацетиленового ряда ни в одной из описанных реакций не обнаружен.

# КОНДЕНСАЦИЯ α-МЕТОКСИОКИСЕЙ С КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ; СИНТЕЗ 4-МЕТОКСИДИОКСАЛАНОВ-1,3

**Б. А. Гонтарев, Р. Гиссель**

*(Ленинградский гос. университет им. А. А. Жданова)*

Проведена конденсация метиллактолида диметилбензоилкарбинола с бензальдегидом и был получен 4-метоксидиоксолан-1,3:

$$CH_3{-}O{-}\overset{C_6H_4-X}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}\!\!\!\!\!\!\!\!\;\;\;\;\;\;\;\;\;\; \xrightarrow[\quad]{Y{-}C_6H_4{-}C(=O)H}\quad CH_3{-}O{-}C(C_6H_4{-}X){-}C(CH_3)_2 \text{ (4-метоксидиоксолан-1,3 с заместителями H и } C_6H_5{-}Y)$$

Установлено, что вторичные α-метоксиокиси в конденсацию не вступают и, следовательно, реакция с карбонилсодержащими соединениями, протекающая в присутствии кислых катализаторов, идет лишь в том случае, когда скорость конденсации значительно превышает скорость изомеризации и полимеризации α-метоксиокиси.

С целью выяснить влияние на эту реакцию заместителей различного электронно-химического характера в обоих компонентах реакции (X и Y) нами впервые получены α-метоксиокиси, содержащие в бензольном ядре хлор и метоксигруппу (X) в пара-положении, и проведены конденсации полученных α-метоксиокисей с анисовым альдегидом, *м*-нитро и *n*-нитробензальдегидом, а также с бензофеноном. Показано, что заместители в бензольном ядре заметно не влияют на скорость конденсации, которая, по-видимому, определяется скоростью раскрытия окисного цикла.

Строение полученных продуктов доказывалось результатами элементарного анализа, а также гидролизом их в кислой среде до исходного альдегида или кетона и соответствующего α-метоксиокиси α-кетоспирта.

Проведено спектроскопическое исследование как полученных 4-метоксидиоксоланов-1,3, так и продуктов их гидролиза.

# РЕАКЦИИ ПЕРЕАМИДИРОВАНИЯ АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

**Н. В. Ридель, М. П. Герчук**

*(Московский институт народного хозяйства им. Г. В. Плеханова)*

Изучалась реакция переамидирования амидов карбоновых кислот, идущая по уравнению

$$R \cdot CONHR' + R''NH_2 \rightleftarrows RCONHR'' + R'NH_2.$$

Найдено, что при взаимодействии ацетамида с хлоргидратами ароматических аминов образуются соответствующий ациламид и аммиак:

$$CH_3CONH_2 + R \cdot NH_2 = RNHCOCH_3 + NH_3 \uparrow .$$

Например, при нагревании ацетамида с анилином или *о*-толуидином (в присутствии HCl) за 45 минут с хорошим выходом образуется ацетанилид или соответственно *о*-ацеттолуидид. Реакции взаимодействия ацетамида с ароматическими аминами могут быть использованы в качестве метода ацилирования аминов.

Установлено, что при нагревании хлоргидратов первичных ароматических аминов с ациллариламидами проходит реакция переамидирования, приводящая к образованию нового первичного амина и нового ацилариламида:

$$CH_3CONHR + R'NH_2 \rightleftarrows CH_3CONHR' + RNH_2.$$

Проведены с хорошим выходом следующие реакции переамидирования:

$$o\text{-}CH_3C_6H_4NHCOCH_3 + C_6H_5NH_2 \rightleftarrows o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2 + C_6H_5NHCOCH_3$$

$$C_6H_5NHCOCH_3 + o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2 \rightleftarrows C_6H_5NH_2 + o\text{-}CH_3C_6H_4NHCOCH_3$$

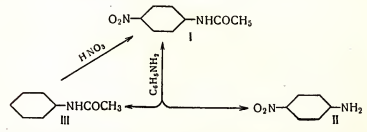
$$(CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-}NHCOCH_3 + C_6H_5NH_2 \rightleftarrows (CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 + C_6H_5NHCOCH_3$$

$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}NHCOCH_3 + C_6H_5NH_2 \rightleftarrows CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 + C_6H_5NHCOCH_3$$

Отдельные реакции переамидирования ациламидов использованы при получении некоторых производных ароматических аминов. Например, реакция переамидирования

$$O_2N-C_6H_4-NHCOCH_3 + C_6H_5-NH_2 \rightleftarrows O_2N-C_6H_4-NH_2 + C_6H_5-NHCOCH_3$$

положена в основу разработанного авторами промышленного способа получения *п*-нитроанилина, осуществляемого по типу кругового процесса по схеме




Этот метод выгоден в том отношении, что в стадии нагревания *п*-нитроацетанилида (I) с анилином одновременно образуется конечный продукт реакции *п*-нитроанилин (II) и исходный продукт — ацетанилид (III), который используется для того же кругового процесса получения *п*-нитроанилина. На аналогичном принципе основан разрабтанный нами метод получения сульфаниламида (белого стрептоцида), осуществляемый по следующей схеме кругового процесса:

$$C_6H_5-NHCOCH_3 \xrightarrow{ClSO_2OH} ClO_2S-C_6H_4-NHCOCH_3 \xrightarrow{NH_3} H_2NO_2S-C_6H_4-NHCOCH_3$$

$$H_2NO_2S-C_6H_4-NHCOCH_3 \xrightarrow{C_6H_5NH_2} H_2NSO_2-C_6H_4-NH_2 + C_6H_5-NHCOCH_3$$

## К ВОПРОСУ О СВЯЗИ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМ СТРОЕНИЕМ И ТУБЕРКУЛОСТАТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ СОЕДИНЕНИЙ

**И. Я. Постовский, Н. Н. Верещагина, Л. Ф. Трефилова, Э. И. Черткова**

*(Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, Свердловск)*

Многие исследователи считают, что туберкулостатическая активность соединений зависит от их способности образовывать комплексы с металлами.

Однако далеко не все комплексообразующие соединения обладают туберкулостатическим действием. Для выяснения связи между химическим строением комплексообразующих веществ и их туберкулостатической активностью нами синтезированы и испытаны на туберкулостатическое действие соединения с комплексообразующими свойствами.

Сочетанием производных фенилдиазоний хлорида с ацетоуксусной кислотой были синтезированы ацетилформазаны, из которых получались гидразоны и тиосемикарбазоны. Ацетилформазаны восстановлением переводились в ацетилгидразоны. При сочетании ацетоуксусного эфира с производными фенилдиазоний хлорида были синтезированы эфиры формазилкарбоновых кислот, из которых получены соответствующие гидразиды и амиды. Испытания 28 синтезированных соединений показали, что в отсутствие сыворотки некоторые соединения обладают высокой туберкулостатической активностью (1 : 1 000 000); в присутствии сыворотки это действие сильно снижается.

Получены производные *о*-аминофенола, в том числе азометины с дикарбонилсодержащими соединениями. Для синтеза использовались *о*-аминофенол, 5-хлор-2-аминофенол, 4-родан-2-аминофенол, глиоксаль, диацетил, фенилглиоксаль, метилглиоксаль, циклогександион и другие соединения. Испытание синтезированных соединений на их туберкулостатическое действие показало, что некоторые вещества обладают высокой активностью (1 : 100 000—1 000 000).

Таким образом, получен новый материал к проблеме связи между строением комплексообразующих соединений и их туберкулостатическими свойствами.

# ВЫСШИЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ — НОВЫЕ РАНОЗАЖИВЛЯЮЩИЕ СРЕДСТВА

**Л. С. Бондарь, Р. А. Окунев**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Изучалось бактериостатическое действие двузамещенных уксусных кислот по отношению к кислотоустойчивым бактериям. Показано, что наряду с величиной молекулярного веса большое значение для степени бактериостатической активности имеет введение в молекулу разветвленных и циклических радикалов, в то время как ненасыщенность не играет при этом заметной роли.

Наиболее важным свойством двузамещенных уксусных кислот является открытое одним из нас в ряду замещенных геранилуксусных кислот свойство способствовать регенерации нормальной ткани, проявляющееся не только местно, но и в общем воздействии на организм, стимулирующем его защитные силы. Результаты экспериментального и клинического изучения замещенных геранилуксусных кислот при лечении трофических язв различного происхождения, в том числе от рентгеновского облучения, особенно показательны для общего стимулирующего действия на рост нормальной ткани. Образующаяся при заживлении кожных ран новая ткань гистологически ничем не отличается от нормальной. Показано, что не наблюдается параллелизма между бактериостатическим действием и регенеративными свойствами.

Синтезирован ряд двузамещенных уксусных кислот, содержащих алициклические и алифатические заместители нормального и изостроения. Одно из синтезированных соединений — циклогексилгеранилуксусная кислота (цигерол) — после клинических испытаний принято в качестве ранозаживляющего средства при лечении гранулирующих и некротических ран, трофических язв различного происхождения, незаживающих костных полостей и местных реакций от облучения. Гексилгеранилуксусная кислота проходит широкие клинические испытания в качестве ранозаживляющего средства.

# СИНТЕЗ КАТИОНАКТИВНЫХ ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИХ И КОНСЕРВИРУЮЩИХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ГРУППЫ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

**В. П. Эрекаев, М. П. Герчук**

*(Московский институт народного хозяйства им. Г. В. Плеханова)*

Разработан доступный метод синтеза четвертичных аммониевых солей из высокомолекулярных жирных спиртов, получаемых каталитическим окислением парафиновых углеводородов.

При обработке широкой фракции этих спиртов (I) галоидными алкилами получена смесь высокомолекулярных галоидных алкилов (II), которая при взаимодействии с пиридином, пиколином или пиридиновыми основаниями дала смесь алкилпиридиниевых солей (III), а с диэтилбензиламином — смесь диэтилбензиламмониевых солей (IV):

$$\underset{\text{I}}{\text{RR}'\text{CHOH}} \xrightarrow{\text{HX}} \underset{\text{II}}{\text{RR}'\text{CHX}} \xrightarrow{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}} \underset{\text{III}}{\left[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CHRR}'\right]^+ \text{X}^-}$$

$$\underset{\text{II}}{\text{RR}'\text{CHX}} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2} \underset{\text{IV}}{\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{RCHR}')\right]^+ \text{X}^-}$$

Второе направление наших работ заключалось в разработке методов синтеза четвертичных аммониевых солей из алкилфенолов. При конденсации *п*-изооктилфенола (V), полученного действием фенола на дибутеновую фракцию с β-диэтиламинохлорэтаном, получен N-диэтил-п-изооктилфеноксиэтиламин (VI), который действием бензилхлорида превращался в N-ди-

этилбензил-*n*-трет. октилфенолксиэтиламмойнийхлорид (VII). В дальнейшем удалось приготовить по описанному пути смесь четвертичных аммониевых солей, исходя из ангарских фенолов, выделенных при полукоксовании черемховских углей:

$$C_8H_{17}\text{—}C_6H_4\text{—}OH \xrightarrow{ClCH_2CH_2N(C_2H_5)_2} C_6H_4\text{—}OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \xrightarrow{C_6H_5CH_2Cl}$$

V VI

$$\longrightarrow [C_8H_{17}\text{—}C_6H_4\text{—}OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2]^+ Cl^-$$

VII

Все полученные нами четвертичные аммониевые соли обладают выраженной бактериостатической активностью в отношении 17 видов микроорганизмов, а также бактерицидным действием в отношении стафилококка, кишечной палочки, протея вульгарного, спор антракоида и фунгисидным действием в отношении дрожжеподобного грибка. Все это открывает перспективы промышленного изготовления и широкого использования четвертичных аммониевых солей для целей дезинфекции, стерилизации и консервирования.

---

## СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ВЫСШИХ ДИАМИНОВ С РАЗВЕТВЛЕННОЙ ЦЕПЬЮ УГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ

**Т. И. Санталова, Я. Л. Гольдфарб**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

В развитие работ по синтезу различных функциональных производных алифатического ряда через производные тиофена синтезировано несколько диаминов типа

$$R_2N-(CH_2)_5-C(R_1)(R_2)-(CH_2)_5-NR_2$$

с целью фармакологического исследования их галоидалкилатов.

Синтез осуществлен по следующей схеме:

$$\text{тиофен} \xrightarrow{R_1-CO-R_2} (C_4H_3S)_2C(R_1)(R_2) \xrightarrow{CH_3OCH_2Cl} ClCH_2-C_4H_2S-C(R_1)(R_2)-C_4H_2S-CH_2Cl$$

$$\xrightarrow{R_2N-H} R_2N-CH_2-C_4H_2S-C(R_1)(R_2)-C_4H_2S-CH_2-NR_2 \xrightarrow{\text{скелетн. Ni}}$$

$$\longrightarrow R_2N-(CH_2)_5-C(R_1)(R_2)-(CH_2)_5-NR_2$$

# СОЛИ ДВУЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ С АНИОНАМИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

**А. И. Лопушанский**

*(Черновицкий медицинский институт)*

Получены соли гексаметилен-1,6-бис(триметиламмония)-гексония и близких к нему соединений с бензойной, *п*-нитробензойной, никотиновой и *п*-аминобензойной кислотами.

Из водных растворов двуйодистой соли гексаметилен-1,6-бис(триметиламмония) осаждали водной окисью серебра анион и к раствору основания добавляли соответствующую кислоту. Упариванием получали кристаллические продукты с т. пл. 200° и выше. При действии на полученные соли соляной кислоты получали соответствующие ароматические кислоты и двухлористую соль гексаметилен-1,6-бис(триметиламмония) в количествах, соответствующих средней соли.

Аналогичным способом были получены соли никотиновой кислоты с гексаметилен-1,6-диамином, гексаметилен-1,6-бис-(этилдиметиламмонием), гексаметилен-1,6-бис-(триэтиламмонием), гексаметилен-1,6-бис(β-оксиэтилдиметиламмонием) и тетраэтиламмонием (последние две соли были получены в нашей лаборатории С. Т. Огородник). Соли бензойной, *п*-аминобензойной и *п*-нитробензойной кислот получали, соответственно, с гексаметилен1,6-бис(триметиламмонием) и гексаметилен-1,6-бис(этилдиметиламмонием).

Соли бензойной и никотиновой кислот бесцветны, соли *п*-аминобензойной и *п*-нитробензойной кислот имеют желтую окраску. Все полученные соли нерастворимы в бензоле и эфире, но растворяются в воде, труднее в спирте.

Замещение в солях двучетвертичных аммониевых оснований аниона галогена на анионы ароматических кислот существенно влияет на фармакодинамические показатели соединений. В частности, у никотиновокислых солей тетраэтиламмония и, в особенности, гексаметилен-1,6-бис(триметиламмония)-гексоната отмечена способность снимать и предупреждать экспериментальные судороги и смерть, вызываемые у животных никотином. Действие гексоната на организм человека в настоящее время исследуется в клиниках при лечении гипертонии, паркинсонизма, язвенной болезни и других заболеваний.

## С-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОВ

**Ю. А. Жданов**

*(Ростовский-на-Дону гос. университет)*

В природе встречаются соединения углеводов, в которых аглюкон связан с остатком сахара прямой углерод-углеродной связью, например, бергенин, ауксин А, карминовая кислота и др.

Нами были предприняты попытки различными методами синтезировать С-замещенные производные углеводов. Первая группа методов основывается на использовании реакционной способности карбонильной группы углеводов в реакциях конденсации.

Показано, что метод прямой конденсации ацетогалогеноз с ароматическими углеводородами в присутствии, например, хлористого алюминия или фтористого бора имеет крайне узкую область применения (введение в молекулу углевода по Фриделю-Крафтсу фенила и толила).

В результате проведенных нами исследований выяснилось, что наиболее плодотворным для поставленной задачи оказался магнийорганический синтез (взаимодействие ацетогалогеноз с реактивом Гриньяра). В результате этой реакции возникают С-замещенные многоатомные спирты піранового ряда:

H—C—OH
H—C—OH H—C—OH
X—C—H H—C—R
O

X = H, $CH_2OH$

Этим путем получены производные глюкозы, галактозы, ксилозы, арабинозы, 2-дезоксиглюкозы, содержащие разнообразные радикалы R: фенил, *о*-толил, *п*-толил, нафтил, дифе-

нил, *n*-этоксифенил, *o*-анизил, *n*-анизил, α-тиенил, *n*-хлорфенил, бутил, алил, индолил, циклогексил, изоамил.

Нами показана возможность применения в данной реакции метилированных углеводов вместо ацетилированных, а также возможность замены магния на цинк в металлоорганических соединениях. Правда, для цинкорганических соединений выходы С-замещенных снижаются.

Полученные соединения явились исходными продуктами для синтеза разнообразных производных путем введения различных заместителей в аглюкон. Ароматические аглюконы нитровались, хлорировались, бромировались, иодировались, ацилировались по Фриделю-Крафтсу. При присоединении к фенилацетоглюкозе хлора на свету синтезирован аналог гексахлорана, связанный с остатком глюкопиранозы. При восстановлении над скелетным катализатором нитроанизилацетоглюкозы впервые получены аминоанизилацетоглюкоза и ряд ее производных; это — первое аминопроизводное С-замещенного сахара.

Нами предприняты попытки введения радикала по методу Гриньяра путем замены галоида в положении 2 и 6 молекул глюкозы. Однако эти галоиды оказались крайне инертными.

Принципиально иным является метод синтеза С-замещенных углеводородов путем построения различных гетероциклов с использованием одного или нескольких атомов углерода, входящих в молекулу сахара. Этим способом получены некоторые новые производные бензимидазола, содержащие углеводный остаток.

Синтезированные нами С-замещенные углеводы должны представить интерес для биохимиков и физиологов как аналоги или антагонисты природных метаболитов.

---

## О СПОСОБЕ СИНТЕЗА ФТОР-2-БУТАДИЕНА-1,3

**И. М. Долгопольский, И. М. Добромильская**
**Б. А. Бызов**

*(Всес. научно-исследовательский институт синтетического каучука, Ленинград)*

Исследование свойств каучука и резины, полученных на основе фтор-2-бутадиена-1,3, показало, что они обладают большей морозостойкостью и большей стабильностью к набуханию в маслах по сравнению с синтетическими каучуками на основе хлоропрена и сополимеров дивинила с акрилонитрилом.

Нами разработан новый способ синтеза фтор-2-бутадиена-1,3 путем проведения гидрофторирования винилацетилена в условиях гетерогенного катализа в «жидкой» фазе (суспензия окиси ртути в вазелиновом масле).

Изучено влияние ряда факторов на реакцию гидрофторирования винилацетилена с суспендированным катализатором и подобраны условия проведения реакции в кинетической области.

Установлены оптимальная скорость перемешивания при различных концентрациях окиси ртути, влияние степени разбавления винилацетилена инертным газом и показано, что зависимость скорости реакции от концентрации катализатора в масле имеет линейный характер. Найдено, что кинетическая область реакции достигается в зависимости от концентрации катализатора при различных скоростях подачи винилацетилена и что оптимальная температура процесса составляет примерно 60°.

Изучены также растворимость винилацетилена, фторопрена и фтористого водорода в вазелиновом масле при различных температурах и ряд других факторов, определяющих условия проведения гидрофторирования винилацетилена с суспендированным катализатором.

На основании полученных данных разработана технологическая схема, обеспечивающая осуществление непрерывного синтеза фтор-2-бутадиен-1,3 с выходом 85—86% на превращенные винил-ацетилен и фтористый водород.

Изучено изменение состава каталитической смеси (содержание ртути и ее солей) в процессе непрерывной длительной работы катализатора и показано, что реакция гидрофторирования винил-ацетилена протекает как с солями закиси, так и окиси ртути.

В обоих случаях происходит диспропорционирование солей ртути с образованием активной каталитической смеси, содержащей закисные и окисные соли ртути и металлическую ртуть.

Предложен механизм реакции гидрофторирования винилацетилена, базирующийся на представлении о роли образующихся в процессе реакции промежуточных комплексных соединений фторидов ртути с фтористым водородом типа

$$H^{+}(HgF_3)^{-},\ H_2^{++}(HgF_4)^{--}$$

или

$$H^{+}(HgF_2)^{-},\ H_2^{++}(HgF_2)^{--}$$

и т. д.

Эти комплексные соединения образуют координационные связи с полярными молекулами винилацетилена, давая сложные комплексы типа

$$(CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}{\equiv}CH^{-})\,[H^{+}(HgF_2)^{-}]$$

Последние под влиянием избытка фтористого водорода распадаются с образованием фторопрена и регенерацией исходного ртутного комплекса.

Проведено исследование состава и условий образования смол, накапливающихся в каталитической смеси и ограничивающих длительность работы катализатора. Показано, что смолы в каталитической смеси, в основном, образуются только в присутствии ртутных солей и избытка фтористого водорода и представляют собой продукты полимеризации или сополимеризации винил-ацетилена, фторнепредельных соединений, а также побочных продуктов реакций (метилвинилкетон, диацетиленовые соединения и др.).

---

13 Заказ № 1012

# НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ И ЦИКЛОБУТАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И АДДУКТОВ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА

**Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Ю. С. Шабаров**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

Разработаны методы перехода от диеновых углеводородов сопряженного типа к ароматическим и циклобутановым углеводородам.

Установлено, что ангидриды тетрагидрофталевых кислот (аддукты диенов с малеиновым ангидридом и его гомологами) при нагревании с $P_2O_5$ отщепляют окись углерода и воду и превращаются в ароматические углеводороды, например:

$$\xrightarrow{P_2O_5} \quad + 2CO + H_2O$$

Этой реакцией ароматизации нам удалось получить многие алкилбензолы, в том числе не описанные ранее полиметилдиэтилбензолы из аддуктов 3,4-диэтилгексадиена-2,4:

$$\xrightarrow{P_2O_5} \quad R = H; CH_3 \quad R' = H; CH_3$$

Показано, что аддукты диеновых углеводородов с диенофилами циклического строения — ангидридами циклогексен-1-дикарбоновой-1,2, циклопентен-1-дикарбоновой-1,2 и 3,4-дигидронафталиндикарбоновой-1,2 кислот — превращаются под действием $P_2O_5$ в углеводороды ряда тетрагидронафталина и,

соответственно, индана и 9,10-дигидрофенантрена; например:

$n = 1$ и $2$

Для синтеза фенантрена и его гомологов был использован винилнафталин в качестве диена:

$R = H; CH_3$
$R' = H; CH_3$

Попытка использовать подобную реакцию в применении к аддуктам диенов с азодикарбоновым эфиром не привела к желаемому результату — синтезу пиридазинов; оказалось, что происходит декарбоксилирование аддуктов с образованием тетрагидропиридазинов.

Известно, что арилтетрагидропиридазины, образующиеся при гидролизе аддуктов арилбутадиенов, имеют двойную связь в положении 2,3:

$\Delta^{2,3}$-Арилтетрагидропиридазины (шестичленные аналоги пиразолинов) явились исходными веществами в разработанном нами новом методе синтеза арилциклобутанов, заключающемся в каталитическом разложении этих оснований:

Этим методом синтезированы, кроме фенилциклобутана, не описанные ранее *п*-, *м*- и *о*-толил; *п*- и *о*-анизил; 1-метил-2-фенил-; 1-метил-3-фенил; 1,1- и 1,2-дифенилциклобутаны.

Таким образом, расширена область применения классической реакции Кижнера, которая до сих пор считалась пригодной лишь для синтеза циклопропанов.

Мы изучили некоторые свойства ставших доступными арилциклобутанов и, для сравнения, арилциклопропанов.

Нитрованием фенилциклобутана и фенилциклопропана были получены *п*-нитропроизводные, а из них — *п*-аминопроизводные этих углеводородов.

Сопряжение трехчленного и в меньшей степени четырехчленного цикла с ароматическим ядром в арилциклопропанах и арилциклобутанах проявляется в повышении интенсивностей характеристических частот бензольного ядра в спектрах комбинационного рассеяния этих углеводородов.

# СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА

**Б. А. Арбузов, А. И. Коновалов**

*(Казанский гос. университет)*

Появление проходящей окраски при некоторых реакциях диенового синтеза объясняют образованием в ходе реакции промежуточных молекулярных соединений. Молекулярные соединения состава 1 : 1 некоторых типичных диенофилов были обнаружены в ряде ароматических растворителей и характеризовались поглощением в ультрафиолетовой области спектра. Это позволило предположить, что изучение ультрафиолетовых спектров поглощения в ходе реакции диенового синтеза даст возможность установить образование промежуточных соединений.

Изучая ультрафиолетовые спектры поглощения растворов малеинового ангидрида, бензохинона, нафтохинона в диеновых соединениях (фуран, изопрен, пиперилен и циклопентадиен), мы обнаружили, что в большинстве из изученных нами примеров возникает поглощение, отсутствующее в спектрах растворов этих диенофилов в хлороформе. Это новое поглощение расположено в той же области, что и поглощение молекулярных соединений указанных диенофилов с ароматическими растворителями. Интенсивность его падает со временем, а спектр в целом приближается к спектру, соответствующему аддукту диена с диенофилом.

В растворе малеинового ангидрида в тиофене и селенофене был обнаружен комплекс, не переходящий в аддукт. Спектр изопрена в акронитриле не отличается от спектра в хлороформе. Изменение в спектре не было обнаружено и при нагревании при 100°.

Полученные данные дали нам возможность высказать предположение, что в большинстве изученных нами случаев реакция диенового синтеза протекает через стадию образования промежуточного молекулярного соединения.

# КОНДЕНСАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С БУТАДИЕНОМ

**Н. А. Беликова, А. Ф. Платэ**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Исследование совместной конденсации двух диеновых углеводородов — циклопентадиена и бутадиена показало, что при температуре 155° (3 часа) и циклопентадиен, и бутадиен реагируют как в качестве диена, так и в качестве диенофила, причем в процессе реакции образуются: димеры циклопентадиена (26%) и бутадиена (11%) и их совместные димеры — 2-винилбицикло(2,2,1)гептен-5 (I) (16%) и тетрагидроинден (6%). Судя по выходам полученных соединений, ясно видно, что циклопентадиен является более реакционноспособным диеном, чем бутадиен. Кроме вышеперечисленных соединений, образуется также ряд более высокомолекулярных, из которых путем разгонки на колонке выделены следующие углеводороды: 2-винил-1,4-эндометилен-1,2,3,4,5,5а,8,8а-октагидронафталин (II) (2%), 2,3-($\Delta^1$-циклопентено-3,4)-1,4-эндометилен-1,2,3,4,5,5а,8,8а-октагидронафталин (III) (5%) и тример циклопентадиена (IV) (1%). II, III и IV образовались за счет дальнейшего взаимодействия бициклогептеновой двойной связи винилбици-

$$\text{I} + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \text{II}$$

$$\text{тетрагидроинден} \xrightarrow{+\,CH_2=CH-CH=CH_2} \text{III}$$

$$\text{тетрагидроинден} \xrightarrow{+\,C_5H_6} \text{IV}$$

клогептена или димера циклопентадиена с бутадиеном или циклопентадиеном. Это указывает на то, что бициклогептеновая двойная связь более активна, чем винильная или двойная связь в пяти- или шестичленном цикле.

2-Винилбицикло(2,2,1)гептен-5 и тетрагидроинден в литературе не описаны; они выделены в чистом виде и охарактеризованы. Строение 2-винилбицикло(2,2,1)гептена-5 доказано гидрированием до 2-этилбицикло(2,2,1)гептана, описанного в литературе, и получением аддукта с фенилазидом; принятое строение подтверждается также спектром комбинационного рассеяния света.

Бициклическую двойную связь в 2-винилбицикло(2,2,1)гептене-5 не удается прогидрировать селективно в присутствии палладиевой черни или платинированного угля.

Строение тетрагидроиндена доказано тем, что при его гидрогенизации был получен гидриндан, а при дегидрогенизации — индан.

Показано, что 2-винилбицикло(2,2,1)гептен-5 обладает специфическим свойством легко изомеризоваться в тетрагидроинден. Так, при нагревании в автоклаве при 155° (3,5 часа) он изомеризуется в тетрагидроинден на 20—25%. При пропускании через трубку, нагретую до 300°, он претерпевает двоякие изменения: 1) разложение на исходные компоненты — циклопентадиен и бутадиен (на 48%); 2) изомеризацию в тетрагидроинден (на 52%).

Показано, что изомеризация 2-винилбицикло(2,2,1)гептена-5 протекает не через стадию предварительного распада на циклопентадиен и бутадиен, а происходит, по-видимому, в результате разрыва связи С—С в эндометиленовом мостике и замыкания нового кольца за счет винильной группы и углерода эндометиленового мостика с последующей стабилизацией образовавшегося бирадикала.

---

# СОЕДИНЕНИЯ РЯДА ФУРАНА В ДИЕНОВОМ СИНТЕЗЕ И РЕАКЦИИ ЗАМЕСТИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

**Н. С. Зефиров, Ю. К. Юрьев**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

Фурану, его гомологам и производным в различной степени присущи свойства, характерные для сопряженной диеновой системы. Так, фуран реагирует с активными диенофилами, как малеиновый ангидрид, малеиновая кислота, ацетилендикарбоновая кислота, фумаронитрил по типу диенового синтеза с образованием аддуктов — производных 3,6-эндоксо-$\Delta^4$-тетрагидрофталевого ангидрида:

Производные фурана, содержащие электродонорные заместители, вступают в эту реакцию с еще большей легкостью, чем сам фуран. Фурфурол, фурилакролеин, фурилакриловая кислота и другие производные фурана, имеющие в сопряжении с циклом электроноакцепторную группу, не вступают в реакцию диенового синтеза. Аддукты фурана и его производных находят практическое применение благодаря их физиологической активности.

Соединения ряда фурана не вступают в диеновый синтез с α,β-непредельными кетонами и альдегидами, но в присутствии кислых катализаторов, как $SO_2$, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$, реагируют по типу заместительного присоединения. Так, 2-метилфуран присоединяет метилвинилкетон, образуя метил-β-(5-метилфурил-2)-этилкетон:

$$R-C_4H_2O + CH_2{=}CH-COCH_3 \longrightarrow R-C_4H_2O-CH_2-CH_2COCH_3$$

Изучение взаимодействия фурана, 2-метилфурана и фурилового спирта с азодикарбоновым эфиром как фиенофилом позволило установить:

1) Фуран и 2-метилфуран реагируют с азодикарбоновым эфиром по схеме диенового синтеза с образованием соответствующих аддуктов — диэтиловых эфиров 3,6-эндоксо-$\Delta^4$-тетрагидропропиридазин-N,N′-дикарбоновых кислот:

$$\underset{R}{\text{O}} + \begin{matrix} N{-}COOC_2H_5 \\ \| \\ N{-}COOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \underset{R}{\text{O}} \begin{matrix} N{-}COOC_2H_5 \\ | \\ N{-}COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Спектры полученных аддуктов в ультрафиолетовой области близки аналогичному спектру 3,6-эндоксо-$\Delta^4$-тетрагидрофталевой кислоты — продукту диенового синтеза фурана и малеиновой кислоты.

2) Фуриловый спирт реагирует с азодикарбоновым эфиром за счет подвижного водорода гидроксильной группы, образуя N-(2-фурокси)-гидразодикарбоновый эфир:

$$\text{O}{-}CH_2OH + \begin{matrix} N{=}N{-}COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{O}{-}CH_2O{-}\underset{COOC_2H_5}{\underset{|}{N}}{-}NH{-}COOC_2H_5$$

Спектр поглощения его в ультрафиолетовой области отличается от спектра 3,6-эндоксо-$\Delta^4$-тетрагидрофталевой кислоты; спектр поглощения в инфракрасной области имеет частоты, характерные для фуранового цикла и группы-NH.

Реакция по типу заместительного присоединения между 2-алкил-фуранами и окисью мезитила приводит к соответствующим кетонам с четвертичным атомом углерода в боковой цепи, недоступным для получения при помощи других методов:

$$R{-}\text{O} + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}COCH_3 \longrightarrow R{-}\text{O}{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$$

Реакция имеет место не только в присутствии обычных катализаторов этой реакции, но и под действием эфирата фтористого бора. Полученные кетоны дают алкилфураны (при восстановлении по методу Кижнера), амины (при восстановлении оксимов), спирты (при восстановлении алюмогидридом лития и действии гриньяровского реактива).

# НОВЫЕ ОБЩИЕ ПУТИ СИНТЕЗА ДИНЕОАЛКИЛОВ И ДИТРЕТИЧНОАЛКИЛМЕТАНОВ

**В. К. Даукшас, П. А. Кайкарис, Р. Я. Левина**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

Разработан общий путь синтеза парафиновых углеводородов с двумя четвертичными атомами углерода, разделенными одной или двумя метиленовыми группами, из диенов сопряженного типа в качестве исходных веществ.

Реакцией Гриньяра — Вюрца между магнийорганическими соединениями и гидрогалогенидами диеновых углеводородов — изопрена, 2,4-диметилпентадиена-1,3 и 3,5-диметилгептадиена-2,4 получаются амины с четвертичным атомом углерода:

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CH = CH_2 \xrightarrow{+HBr} CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2 - Br \xrightarrow{R-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-MgCl}$$

$$\longrightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2 - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}} - R$$

I

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2 \xrightarrow{+HCl} CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}} - Cl \xrightarrow{RMgBr}$$

$$\longrightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}} - R$$

II

$$C_2H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_3 \xrightarrow{+HCl} C_2H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}}}-Cl \xrightarrow{RMgBr}$$

$$\longrightarrow C_2H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}}}-R$$

III

При присоединении хлористого водорода к этим алкенам образуются третичные предельные хлориды с тем же углеродным скелетом, которые в реакции Гриньяра — Вюрца с первично- или вторичноалкилмагнийбромидами (в присутствии сулемы) образуют алканы с двумя четвертичными атомами углерода, находящимися в различном удалении друг от друга — динеоалкилы (IV) и дитретичноалкилметаны (V и VI):

$$\text{I} \xrightarrow{+HCl} R-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-Cl \xrightarrow[(HgCl_2)]{R'MgBr}$$

$$\longrightarrow R-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-R'$$

IV

$$\text{II} \xrightarrow{+HCl} R-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-Cl \xrightarrow[(HgCl_2)]{R'MgBr} R-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-R'$$

V

$$\text{III} \xrightarrow{+HCl} R-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}}}-Cl \xrightarrow[(HgCl_2)]{R'MgBr} R-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}}}-R'$$

VI

Таким образом, разработанный нами общий путь синтеза разветвленных алканов указанного строения представляет собой, по существу, двукратную реакцию Гриньяра — Вюрца. Алканы, содержащие три четвертичных атома углерода, получались в том случае, когда исходный алкен (II или III) содержал два четвертичных атома углерода (т. е., R=трет. алкил).

Приведенными реакциями синтезировано около 30 не описанных в литературе алканов различного строения, что позволило выяснить некоторые закономерности в изменении физических свойств в зависимости от углеродного скелета.

Определение плотностей показало, что алканы типа V и VI (дитретичноалкилметаны) обладают значительно более высокими плотностями, чем изомерные им алканы типа IV (динеоалкилы). Плотности некоторых дитретичноалкилметанов, имеющих рядом с одним из четвертичных еще и третичный или четвертичный атом углерода, достигают порядка 0,83 и 0,85 *г/мл* соответственно.

В работе принимали участие студенты И. Баух и В. А. Костров.

---

# КЕТОВИНИЛИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С АКТИВНОЙ МЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППОЙ

**Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, Б. П. Готтих**

*(Научно-исследовательский институт фармакологии и химиотерапии, Москва)*

Реакция кетовинилирования до настоящего времени проводилась главным образом лишь с такими соединениями, в которых кетовинильный остаток был связан с атомами кислорода, серы и азота.

Нами разработаны методы кетовинилирования соединений с активной метиленовой группой, что дало возможность осуществить кетовинилирование с образованием новой углерод-углеродной связи. Эта реакция имеет широкое применение особенно для синтеза полифункциональных непредельных алифатических соединений, а также производных α-пирона.

При взаимодействии β-хлорвинилкетонов с натриевыми производными алкилмалоновых и α-алкилацетоуксусных эфиров в бензоле получены соответствующие алкил-(γ-кетоалкенил)-малоновые и ацетоуксусные эфиры. Аналогично реакции β-хлорвинилкетонов с натриевыми производными эфиров циклических β-кетонокислот дают 2а-(γ-кетоалкенил)-2-карбэтоксициклаHoны.

При взаимодействии β-хлорвинилкетонов с этоксимагниймалоновым эфиром образуются γ-кетоалкенилмалоновые эфиры.

При нагревании β-хлорвинилкетонов с ацетоуксусным эфиром в толуоле в присутствии поташа образуются в зависимости от соотношения компонентов эфиры алкилсалициловых кислот или полизамещенные производные ряда бензола. Эти данные позволяют понять побочные процессы, просходящие при реакции кетовинилирования.

При обработке алкил-γ-кетоалкенилмалоновых эфиров спиртовой щелочью или алкил-γ-кетоалкенилацетоуксусных эфиров водным аммиаком получены эфиры 2-замещенных-4-кетоалкен-3-овых кислот неизвестные ранее винилоги α-алкилацетоуксусных эфиров.

На основе изучения дальнейших превращений продуктов кетовинилирования малонового и алкилацетоуксусных эфиров разработан новый метод синтеза производных α-пирона. Так, при обработке γ-кетоалкенилмалоновых эфиров агентами кислого характера (лучше всего хлористым ацетилом) образуются эфиры 6-замещенных α-пирон-3-карбоновых кислот. При обработке алкил-(γ-кетоалкенил)-ацетоуксусных эфиров смесью соляной и уксусной кислот образуются 3,6-дизамещенные α-пироны.

При взаимодействии эфиров 6-замещенных α-пиронкарбоновых кислот с анилином (или аммиаком) пироновый цикл раскрывается с образованием эфиров 4-ариламиноалкадиен-1,3-овых кислот, мягкий гидролиз которых приводит к эфирам 4-кето-алкен-2-овых кислот неизвестных ранее винилогов эфиров β-кетонокислот.

---

## ДИАЦЕТИЛЕН И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

**М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Диацетилен в настоящее время приобретает большой интерес, так как может служить исходным продуктом для многих органических синтезов, имеющих теоретическое и практическое значение.

В отличие от ацетилена, химия диацетилена до последних лет была разработана недостаточно. Нами предпринято изучение взаимодействия диацетилена с соединениями, содержащими подвижной водород. Диацетилен нами получался из 1,4-дихлорбутина-2 путем дегидрохлорирования его спиртовой щелочью:

$$CH_2Cl-C\equiv C-CH_2Cl \xrightarrow{KOH} CH\equiv C-C\equiv CH + 2HCl.$$

Данные о механизме этой интересной реакции в литературе отсутствуют. Подробно изучая ее, мы предположили, что при взаимодействии метанольного раствора едкого калия с 1,4-дихлорбутином-2 последний реагирует в его изомерной форме 2,3-дихлорбутадиена-1,3 (I), который в зависимости от условий реакции может образовывать ряд продуктов по схеме

$$Cl-CH_2-C\equiv C-CH_2-Cl \xrightarrow{KOH,\ CH_3OH} \underset{\text{I}}{CH_2=C(Cl)-C(Cl)=CH_2}$$

$$\text{I} \longrightarrow \underset{\text{II}}{HC\equiv C-C(Cl)=CH_2} \xrightarrow[KOH]{CH_3OH} \underset{\text{III}}{CH_3OCH=CH-C(Cl)=CH_2}$$

$$\text{II} \xrightarrow{HCl,\ KOH} \underset{\text{IV}}{HC\equiv C-C\equiv CH} + \xrightarrow[KOH]{CH_3OH} \begin{cases} \underset{\text{V}}{CH_3OCH=CH-C\equiv CH} \\ \left[(CH_3O)_2CH-CH_2-C\equiv CH\right] \end{cases}$$

$$\underset{\text{VI}}{(CH_3O)_2CH-C\equiv C-CH_3}$$

Это предположение подтвердилось выделением соединений: 2-хлорбутен-1-ина-3 (II), диацетилена (IV), 2-хлор-4-метоксибутадиена-1,3 (III), этинилвинилметилового эфира (V) и диметилового ацеталя бутин-2-аля-4 (VI). Выделение перечисленных соединений доказывает наличие в данном случае ацетилендиеновой изомеризации.

Синтезы на основе диацетилена были проведены с некоторыми представителями спиртов и меркаптанов. Из представителей жирного и гидроароматического рядов алкоголей были взяты бутиловый, циклогексиловый и β-декалиловый спирты; из спиртов, содержащих ароматическое кольцо,— бензиловый спирт и фенол; из меркаптанов — этилмеркаптан и тиофенол.

Исследования показали, что спирты реагируют с диацетиленом под влиянием щелочи и нагревания, образуя этинилвиниловые эфиры и ацетали бутин-2-аля-4. Реакция протекает по уравнению:

$$CH \equiv C - C \equiv CH \xrightarrow{ROH} CH \equiv C - CH = CH - OR \xrightarrow{ROH}$$

$$\longrightarrow CH_3 - C \equiv C - CH(OR)_2 \qquad (1)$$

$$R = CH_3;\ C_4H_9;\ C_6H_{11};\ C_{10}H_{17};\ C_6H_5CH_2.$$

Взаимодействие диацетилена с меркаптанами может протекать и при смешении реагентов, однако присутствие щелочи или нагревания значительно ускоряет процесс.

Реакция диацетилена с меркаптанами, как и со спиртами, процесс ступенчатый, но в отличие от спиртов вторая молекула меркаптана присоединяется по тройной связи с образованием дитиоалкил(фенил)-бутадиенов-1,3 по уравнению:

$$CH \equiv C - C \equiv CH \xrightarrow{RSH} CH \equiv C - CH = CH - SR \xrightarrow{RSH}$$

$$\longrightarrow RC - CH = CH - CH = CH - SR \qquad (2)$$

$$R = C_2H_5;\ C_6H_5.$$

Меркаптаны могут присоединяться также к этинилвиниловым эфирам с образованием смешанных алкокси — тиоалкил-(арил)бутадиенов-1,3:

$$CH \equiv C - CH = CH - OR + R'SH \rightarrow R'S - CH = CH - CH = CH - OR.$$

Необычайная легкость протекания этой реакции, сопровождаемой прекрасными выходами конечных продуктов, может быть использована для синтеза ряда разнообразных дитио(алкиларил)- или алкокситиоалкил(арил)-бутадиенов-1,3, представляющих практический интерес.

Свойства полученных этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров, а также их производных изучены на ряде химических реакций, из которых представляет интерес частичное гидрирование этилвиниловых эфиров, приводящее к образованию 1-алкоксибутадиенов-1,3:

$$CH \equiv C - CH = CH - OR \xrightarrow{H_2} CH_2 = CH - CH = CH - OR$$
$$R = C_4H_9; \quad C_6H_{11}; \quad C_{10}H_{17}.$$

Эти соединения, выделяемые с хорошими выходами, могут иметь практический интерес.

---

14 Заказ № 1012

# ПРЯМОЕ ВИНИЛИРОВАНИЕ ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ

**А. М. Шур, Б. Ф. Филимонов**

*(Кишиневский гос. университет)*

Дивиниловые эфиры двухосновных кислот способны образовать трехмерные полимеры, но они до настоящего времени не нашли практического применения из-за отсутствия удобных методов их синтеза.

Исследование присоединения различных кислот к виниловым эфирам показало, что введение наряду с окисью ртути минеральной или толуолсульфо-кислот резко ускоряет образование не способных к полимеризации этилиденовых эфиров. Тем самым было доказано, что часто рекомендуемые в литературе кислые добавки при винилировании органических кислот играют отрицательную роль. Поэтому дальнейшие опыты по винилированию проводились без таких добавок.

При действии ацетилена на расплавленные кислоты были получены только следы дивиниловых эфиров, что связано, по всей вероятности, с течением побочных реакций благодаря высокой температуре процесса. Проведение реакции со смесью двухосновной и монохлоруксусной кислот при различных условиях показало, что температура может быть снижена до 80—90° и выход эфира доведен до 70%. Замена монохлоруксусной кислоты дихлоруксусной резко снизила выход, в случае же трихлоруксусной кислоты последняя разлагается с выделением углекислого газа и образование эфира вовсе не наблюдается. Также не шла реакция при применении вместо монохлоруксусной кислоты уксусного ангидрида, винилхлорацетата или диоксана.

Доказано, что образование дивиниловых эфиров не связано с переэтерификацией кислот винилхлорацетатом, который также получается при винилировании. В докладе обсуждаются возможный механизм реакции и роль хлоруксусной кислоты.

# ВИНИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ АЦЕТИЛЕНОМ

**П. П. Карпухин, А. И. Левченко**

*(Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина)*

Флуорен, аценафтен и инден содержатся в каменноугольной смоле в значительных количествах; производство их организовано, использование же в промышленности первых двух веществ составляет менее 1% ресурсов. Превращение флуорена и аценафтена в винильные соединения, делая их способными полимеризоваться, открывает для них широкую область применения.

Винилирование флуорена, аценафтена, фракции тяжелого бензола, а также смеси флуорена и карбазола проводили ацетиленом под давлением 18—26 *ата* при 175—210° в присутствии едких калия или натрия как катализатора в среде толуола. Толуол служил растворителем, пары его предотвращали цепную реакцию разложения ацетилена под давлением при высокой температуре. Установлено, что во всех случаях винилирования вся едкая щелочь превращалась под действием ацетилена в ацетаты натрия или калия. Образование ацетатов не описано в работах по винилированию, хотя превращение ацетилена при взаимодействии с едким калием в ацетат калия впервые установил еще в 1914 г. Фейхтер. Процесс идет по уравнению

$$KOH + CH \equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3COOK + H_2.$$

Наличие до 20% водорода в газе подтверждает такое течение реакции, а отсутствие этилового спирта указывает на малую вероятность другого процесса по уравнениям

$$2CH \equiv CH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{+KOH} CH_3COOK + CH_3CH_2OH.$$

Из двух возможных механизмов реакций винилирования — радикального и электрофильного — мы отдаем предпочтение электрофильному как более вероятному при наличии едкой щелочи, ионизирующей ацетилен и флуорен:

$$\text{(флуорен)}\,H{-}\overset{H^+}{C^-} + \overset{K^+}{\overset{+}{C}}{\equiv}\overset{-}{C}H \longrightarrow \text{(флуорен)}\,H{-}C{-}CK{=}CH_2$$

При винилировании флуорена получали выход винилфлуорена 70—92% от теоретически возможного, считая на флуорен, и 75—92% ацетата калия и 79—87% ацетата натрия от калия и натрия соответственно.

Строение винилфлуорена подтверждалось молекулярным весом по Расту, элементарным составом, бромным числом и составом дибромпроизводного. Винилфлуорен в отличие от флуорена легко полимеризуется и при стоянии при доступе воздуха.

Винилфлуорен представляет собой кристаллы желтого цвета с т. пл. 76—78°, так же как полимер растворяется в органических растворителях. Жидкий полимер может заменить олифу.

Винилаценафтен получается по реакции

$$\text{(нафталин)}\,H_2C-CH_2 + CH{\equiv}CH \longrightarrow \text{(нафталин)}\,H_2C-CHCH{=}CH_2$$

при нагревании с ацетиленом при 210° в течение 7 часов в толуоле с катализатом — едким калием или едким натрием. В первом случае получили выход винилаценафтена 94,9%, а уксуснокислого калия 99,0%, а во втором — винилаценафтена — 96,2%, а уксуснокислого натрия 86,3%.

Винилаценафтен — иглообразные желтые кристаллы с т. пл. 87° — при нагревании полимеризуется с образованием твердой водоустойчивой пленки, хорошо растворяется в органических растворителях. Строение подтверждается молекулярным весом, бромным числом и составом дибромпроизводного.

Тяжелый бензол, содержащий до 40% индена, разбавленный толуолом при обработке аналогичным образом, поглощал соответствующее одному молю количество ацетилена и после удаления растворителей дал остаток в виде желтого цвета жидкости с уд. весом 0,999. Бромное число и элементарный состав

дибромпроизводного соответствовали винилиндену. Выход составляет 94,7%, считая на 40%-ный инден. Уксуснокислой соли натрия получено 80,0% от едкого натра.

При винилировании равномолекулярной смеси флуорена и карбазола ацетиленом при давлении 39 *ат* и 195° в толуоле получено 61,0% смеси винилкарбазола и винилфлуорена, содержавшей 45,0% винилкарбазола.

В опытах винилирования в среде ксилола получено небольшое количество приятно пахнущей жидкости, перегоняющейся при 201—110 *мм* ртутного столба, вероятно, винилксилола.

---

# К ВОПРОСУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЕТЕНА С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ

**Ю. В. Светкин**

*(Кишиневский гос. университет)*

Общепринятое представление, что кетен ацетилирует амины в одну стадию по уравнению

$$CH_2 = C = O + H - X \rightarrow CH_3 - CO - X,$$

где $X = RNH$; $ArNH$; $R_2 > N$; $Ar_2 > N$; $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \quad N; \\ \diagup \\ Ar \end{matrix}$

$R - CO - NH$; $Ar\begin{matrix} C{=}O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \qquad N \\ \diagdown \quad \diagup \\ C{=}O \end{matrix}$

противоречит экспериментальным фактам (например, нами на примере 55 аминов показано, что кетен в абсолютно-сухих растворителях с ними не реагирует) и не согласуется с теоретическими соображениями.

Нами исследовано взаимодействие солей аминов, в частности ацетатов, с кетеном и показано, что реакция ацетилирования не проходит через стадию дегидратации этих солей кетенам. Далее показано, что она не проходит и через стадию молекулярной диссоциации этих солей (с образованием свободных аминов).

Остается предположить, что кетен с чистыми солями аминов в неполярных растворителях реагирует за счет атома водорода, находящегося у азота. Образующийся переходный комплекс распадается на ацетильное производное и соответст-

вующую кислоту:

$$[R\overset{+}{N}H_3]\,\overline{O}OCR' + CH_2 = C = O \rightarrow [R\overset{+}{N}H_2COCH_3]\,\overline{O}OCR'$$

$$[R'\overset{+}{N}H_2COCH_3]\,\overline{O}OCR' \rightarrow RNHCOCH_3 + R'COOH.$$

Когда процесс ацетилирования кетеном аминов протекает в присутствии воды, то на первой стадии образуется ацетат амина, который затем диссоциирует на ионы:

$$HOH + CH_2 = C = O \rightarrow CH_3COOH$$

$$[RNH_3]\,OOCCH_3 \rightleftarrows [RNH_3]^+ + CH_3CO\overline{O}.$$

В силу этого обстоятельства кетен имеет возможность реагировать только с катионом:

$$[RNH_3]^+ + CH_2 = C = O \rightarrow [RNH_2COCH_3]^+$$

$$[RNH_2COCH_3]^+ \ldots \overline{O}OCCH_3 \rightarrow RNHCOCH_3 + CH_3COOH.$$

Таким образом, ацетилирование кетеном аминов протекает по цепному механизму ионного типа, подчиняясь законам кислотного катализа.

С целью изыскания путей синтеза хлорацетанилидов изучена реакция кетена с галогенезамещенными кислотами, идущая с образованием смешанных ангидридов, которые, как нами установлено, легко хлорацетилируют амины. Для этой цели кетен пропускался в хлоруксусную кислоту до полного ее растворения, после чего к полученной смеси добавляли амин. Хлорацетанилиды выпадают в осадок. Таким методом получены хлорацетанилиды общей формулы

$X-C_6H_4-NH\cdot COCH_2Cl$; $C_6H_4(X)-NH-COCH_2Cl$;

$C_6H_4(X)-NHCOCH_2Cl$,

где $X = Y$, Br, Cl, $CH_3$, $OCH_3$, $OC_2H_5$.

Несомненным преимуществом предлагаемого метода является его простота.

## НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА КУМАРИНОВ НА ОСНОВЕ ДИКЕТЕНА

**К. Б. Ралль, Г. Д. Падва, В. В. Перекалин**

*(Ленинградский гос. педагогический институт им. А. И. Герцена)*

С целью изыскания путей синтеза производных кумарина и разработки способа получения ацетоацетильных производных фенолов, не образующихся при прямом взаимодействии фенолов с ацетоуксусным эфиром, исследована реакция дикетена с ароматическими оксисоединениями бензольного нафталинового и антраценового рядов.

Найденный нами общий способ получения кумаринов из ароматических оксисоединений и дикетена может быть осуществлен по двум взаимно-дополняющим вариантам: 1) непосредственным взаимодействием исходных продуктов в эфире в присутствии следов серной кислоты; 2) из оксисоединений и дикетена в 95%-ной серной кислоте. Одновременно был разработан пока единственный способ получения ацетоуксусных эфиров ароматических оксисоединений, интересных в качестве пластификаторов и легко гетероциклизующихся в производные кумарина.

Так, например, с 1-нафтолом дикетен реагирует по схеме:

OH

дикетен (пиридин)

дикетен (эфир, $H_2SO_4$)

$OCOCH_2COCH_3$

$H_2SO_4$ 80%

O

O

$CH_3$

Способность фенолов к образованию ацетоацетильных производных определяется константами их кислотности, связанными с активностью неподеленной пары электронов гидроксила. Сильнокислые фенолы ($K_{кисл} > 10^{-10}$) вследствие понижения активности неподеленной пары, как правило, не реагировали с дикетеном.

Для объяснения способности дикетена выступать в качестве ацилирующего и карбилирующего агента было высказано предположение о его двойственной поляризации.

---

# О КОНДЕНСАЦИИ АЛКИЛХЛОРПРОИЗВОДНЫХ С ЦИКЛАНАМИ

**Ш. Б. Алиев, Р. Н. Дегтяренко**

*(Азербайджанский гос. университет, Баку)*

Изучена возможность получения алкилзамещенных цикланов — дициклогексил-парафинов и полицикланов путем непосредственной конденсации цикланов с алкилхлорпроизводными.

С этой целью нами получены путем фотохлорирования моно-, ди- и полихлорзамещенные компоненты.

Циклогексан и метилциклогексан были приготовлены из соответствующих ароматических углеводородов путем их каталитического гидрирования.

Изучены методы конденсации алкилпроизводных, полученных путем фотохлорирования насыщенных нефтезаводских и нефтепластовых газов, с циклогексаном, метилциклогексаном и метилциклопентаном.

Получены комплексные соединения цикланов с $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ и показано, что взаимодействие их с алкилхлорпроизводными протекает эффективно, с образованием алкилзамещенных цикланов.

Таким путем нами получены этил-, пропил-, бутил-, амил- и октилзамещенные циклогексанов и изучены их физико-химические свойства.

Получение дициклогексилпарафинов осуществлялось путем конденсации дихлорпроизводных алканов, приготовленных фотохлорированием насыщенных алканов (дихлорэтан, дихлорбутан, дихлорпентан, дихлоргептан и дихлороктан) с цикланами, в частности осуществлена конденсация метилциклопентана с дихлорэтаном и дихлорбутаном и изучены физико-химические свойства соответствующих производных.

Установлено, что при конденсации циклогексана с хлороформом и четыреххлористым углеродом происходит полное замещение атомов хлора на циклогексильные остатки. Полученные при этом алкилцикланы и полицикланы характеризуются высокой плотностью от 0,85 до 0,93.

Вышеуказанные цикланoвые производные отличаются не только высокой плотностью, но и низкой температурой застывания и высокой калорийностью.

# О СИНТЕЗЕ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ β-ДИМЕРКАПТОСУЛЬФОКИСЛОТ КАК ВОЗМОЖНЫХ АНТИДОТОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

**Н. М. Лысенко, В. Е. Петрунькин**

*(Украинский научно-исследовательский санитарно-химический институт, Киев)*

В поисках новых антидотов тяжелых металлов получены натриевые соли некоторых не известных ранее симметрично построенных β-дитиолокислот. Синтез 2-(β,β'-димеркаптоизопропилмеркапто)-этансульфоната (Iа) и 3-(β,β'-димеркаптоизопропилмеркапто)-пропансульфоната натрия (Iб) осуществлен по схеме, аналогичной примененной нами ранее для получения 1,3-димеркаптопропан-2-сульфоната натрия:

$$C_6H_5CH\begin{matrix} S-CH_2 \\ S-CH_2 \end{matrix}CHBr \xrightarrow{CS(NH_2)_2} C_6H_5CH\begin{matrix} S-CH_2 \\ S-CH_2 \end{matrix}CHSC\begin{matrix} {}^{\nearrow}NH \\ {}_{\searrow}NH_2\cdot HBr \end{matrix} \rightarrow$$

II — III

$$\xrightarrow[NaOH]{X(CH_2)_nSO_3Na} C_6H_5CH\begin{matrix} S-CH_2 \\ S-CH_2 \end{matrix}CHS(CH_2)_nSO_3Na \xrightarrow[NaHCO_3]{HgCl_2}$$

X = Br или Cl $n = 2$ IV*а*; $n = 3$ IV*б*

$$\rightarrow Hg\begin{matrix} S-CH_2 \\ S-CH_2 \end{matrix}CHS(CH_2)_nSO_3Na \xrightarrow{H_2S}$$

$n = 2$ V*а*; $n = 3$ V*б*

$$\rightarrow \boxed{\begin{matrix} HSCH_2 \\ HSCH_2 \end{matrix}CHS(CH_2)_nSO_3Na}$$

I

2-Фенил-1,3-дитиан-5-изотиуронийбромид (III), полученный конденсацией ранее описанного нами 2-фенил-5-бром-1,3-дитиана (II) с тиомочевиной, при взаимодействии с 2-бромэтансульфонатом натрия ($n=2$) и соответственно 3-хлорпропансульфонатом натрия ($n=3$) в щелочной среде дал 2-(2′-фенил-1′,3′-дитиан-5′-меркапто)этансульфонат натрия (IVа) и 3-(2′-фенил-1′,3′-дитиан-5′-меркапто)пропансульфонат натрия (IVб). При нагревании водных растворов IVа и соответственно IVб с сулемой в присутствии двууглекислого натрия получены 2-(β, β′-ртутьдимеркаптоизопропилмеркапто)этансульфонат натрия (Vа) и 3-(β,β′-ртутьдимеркаптоизопропилмеркапто)пропансульфонат натрия (Vб), которые при разложении сероводородом в спирте превращены в соответствующие 1,3-димеркаптосульфонатриевые соли 1а и 1б.

Можно предположить, что для образования с некоторыми тяжелыми металлами прочных комплексов симметричное расположение групп SH в β-дитиолокислотах, в частности, в дитиолосульфонатах типа

$$\begin{array}{l} HSCH_2 \\ \quad\searrow \\ \quad\; CH \ldots\ldots SO_3Na, \\ \quad\nearrow \\ HSCH_2 \end{array}$$

будет более благоприятным, чем несимметричное их расположение в изомерных им β-, а также α-дитиолах.

Это представление о возможном значении симметрии дитиолов для прочности их комплексов подтверждается предварительными исследованиями (Е. В. Васильева, Т. К. Недопекин) комплексообразующих свойств β-дитиолосульфонатов IIа и IIб и описанных нами ранее их α-изомеров.

# СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ФОРМАЗАНОВ ТИОГИДРАЗИДОВ И ТИОДИАЗОЛИНОВ

**М. И. Ермакова**

*(Институт химии Уральского филиала АН СССР, Свердловск)*

Благодаря наличию хелатной структуры формазаны дают комплексы с ионами различных металлов.

Особенно хорошими комплексообразующими свойствами обладают формазаны, содержащие в орто-положении к формазанной цепочке карбонильную или окси-группу. Для получения растворимых в воде комплексных соединений с ионами металлов в настоящей работе синтезированы формазаны, которые наряду с окси- и карбоксильными группами, находящимися в орто-положении к формазанной цепи и участвующими в комплексообразовании, имеют дополнительные солеобразующие окси-, карбоксильные и сульфо-группы.

Получены следующие новые формазаны: 1-(2′,3′-дикарбоксифенилен)-5-(2″-карбоксифенил)-3-фенилформазан, 1-(2′,5′-дикарбоксифенилен)-5-(2″-карбоксифенил)-3-фенилформазан, 1,5-ди-(2-карбоксифенил)-3-(2‴-оксифенил)-формазан, 1-(2′-карбоксифенил)-5-фенил-3-(*d*-галактопентаоксиамил)-формазан, 1-(2′-карбоксифенил)-5-фенил-3-азо-(2‴-карбоксифенил)-формазан, 1-(2′-окси-5′-сульфофенилен)-5-(2″-карбоксифенил)-3-(2‴-оксифенил)-формазан, 1-(2′-окси-5′-сульфофенилен)-3-фурил-5-(2″-карбоксифенил)-формазан и 1-(2′-окси-5′-сульфофенилен)-3-азо-(2‴-окси-5‴-сульфофенилен)-5-формазан.

Полученные соединения дают окрашенные комплексы с ионами $Co^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$.

Особый интерес представляют формазаны, которые имеют при С-атоме формазанной цепи углеводный радикал. Синтезирован ряд новых формазанов с углеводным остатком, а именно: 1,5-ди-(*n*-хлорфенил)-3-(*d*-галактопентаоксиамил)-формазан, 1-фенил-5-(*n*-хлорфенил)-3-(*d*-галактопентаоксиамил)-формазан, 1-бифенил-5-фенил-3-(*d*-галактопентаоксиамил)-формазан, 1-фенил-5-(*n*-хлорфенил)-3-(*l*-аработетраоксибутил)-формазан и 1,5-ди-(*n*-хлорфенил)-3-(*l*-аработетраоксибутил)-формазан.

При восстановительном расщеплении сероводородом формазаны с углеводным остатком образуют гидразиды тиоальдоновых кислот; некоторые из них обладают туберкулостатическим действием. Получены фенилгидразиды и *п*-хлорфенилгидразиды тиогалактоновой и тиоарабоновой кислот. Конденсацией последних с формальдегидом, бензальдегидом, ацетоном, фурфуролом и *о*-метоксибензальдегидом получены серосодержащие гетероциклические соединения с углеводным остатком в молекуле — 1,3,4-тиодиазолины. Синтезированные новые тиогидразиды и тиодиазолины испытаны в Свердловском туберкулезном институте на вирулентном штамме туберкулезной палочки в присутствии сыворотки.

# ХИМИЯ ДИГИДРОРЕЗОРЦИНА

**С. И. Завьялов**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

С целью изыскания новых путей практического использования циклогександиона-1,3 (дигидрорезорцина I), а также с целью исследования его реакционной способности, нами систематически изучается химия этого β-дикетона.

Установлено, что дигидрорезорцин вступает в реакцию Михаеля с различными непредельными соединениями, но более трудно, чем алифатические β-дикетоны. Нами высказано предположение, что причина пониженной реакционной способности дигидрорезорцина кроется в его значительной энолизируемости. Это подтверждается обратной зависимостью между энолизируемостью и реакционной способностью, которую мы наблюдали на примере разнообразных β-дикарбонильных соединений.

На основе продуктов нуклеофильных реакций дигидрорезорцина (II) и (VI) разработаны способы получения ряда важных соединений: производных декалина (V) — промежуточных продуктов в синтезе стероидных аналогов и 2-замещенных дигидрорезорцинов (II) с длинными алифатическими цепочками, обладающих антибактериальным и антгельминтным действием.

Найдено, что для дигидрорезорцина свойственны аномальное течение реакции Манниха,— образование метиленбисдигидрорезорцина (VII) и затрудненность нуклеофильных реакций с участием метиленовой группы в 4-ом или 6-ом положениях.

2-Бромпроизводные дигидрорезорцина характеризуются пониженной склонностью галоидного атома к реакциям замещения и ярко выраженной способностью к реакции ароматизации. Например, 2-бром-2-метилдигидрорезорцин (III) уже при обычной температуре образует смесь 2-метил-4-бромрезорцина (IV) и 2-метилдигидрорезорцина (II, $R=CH_3$). Нитрозирование дигидрорезорцина в обычных условиях дает оксим (XII), который при диссоциации частично переходит в таутомерную нитрозо-

форму (XVII). При нитрозировании 2-замещенных дигидрорезорцинов (II) образуются димеры нитрозосоединений (XIII), которые легко расщепляются до оксиминокислот (XVI).

Энольные эфиры дигидрорезорцинов (VIII и (XIV) способны к разнообразным реакциям с участием всех функциональных групп. Взаимодействие эфира (VIII) с бромом или N-бромсукцинимидом дает 2-бромпроизводное (IX), которое при обработке натрием теряет бромистый водород и переходит в монометиловый эфир резорцина (X). При действии N- бромсукцинимида на энольный эфир (XIV) и последующем кислом гидролизе получается 2-метил-4-бромгидрорезорцин (XV). Восстановление энольного эфира (VIII) литием в жидком аммиаке приводит к циклогексанову. Энольный эфир (VIII) вступает в реакцию Кляйзена с образованием 6-ацильных производных (XI).

Вместе с тем энольные эфиры (VIII) и (XIV) не присоединяют по связи C=C такие нуклеофильные реагенты, как малоновый эфир, и с трудом вступают в обычных условиях в реакцию с разветвленными или объемистыми магнийгалоидпроизводными.

Отмеченные случаи пониженной реакционной способности, вероятно, объясняются малой электронной плотностью при втором углеродном атоме и высокой энолизируемостью дигидрорезорцина.

Исследования по химии дигидрорезорцина были начаты под руководством акад. И. Н. Назарова, памяти которого посвящается настоящее сообщение.

---

15 Заказ № 1012

# ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ ДИАРИЛМЕТАНОВ И ПОЛИАРИЛЕНМЕТИЛЕНОВ

**Н. К. Мощинская**

*(Днепропетровский химико-технологический институт им. Ф. Э. Дзержинского)*

В результате проведенных нами исследований процессов синтеза углеводородов ряда диарилметанов синтез дифенилметана конденсацией формальдегида с бензолом по Настюкову стал практически наиболее удобным методом получения этого углеводорода. В наших последующих работах в этой области реакции конденсации формальдегида с ароматическими углеводородами и их производными использованы для разработки непрерывного метода получения дитолилметана и некоторых других углеводородов и для синтеза 3,3′-дифенилметандикарбоновой кислоты и ее эфиров, а также неописанной 2,2′,3,3′-диметилдифенилметандикарбоновой кислоты и продуктов ее декарбоксилирования 2,2′,3-диметилдифенилметанкарбоновой кислоты и *о,о′*-дитолилметана.

При исследовании продуктов конденсации формальдегида с толуолом, *м*-ксилолом и мезитиленом, наряду с соответствующими диарилметанами, выделены и описаны некоторые гомологи дибензилбензола: триметилдибензилбензол (смесь изомеров), гексаметилдибензилбензол (А) и нонаметилдибензилбензол (Б):

$$(CH_3)_2C_6H_3-CH_2-C_6H_2(CH_3)_2-CH_2-C_6H_3(CH_3)_2 \quad (А);$$

$$(CH_3)_3C_6H_2-CH_2-C_6H(CH_3)_3-CH_2-C_6H_2(CH_3)_3 \quad (Б).$$

Исследованы термические превращения нонаметилдибензилбензола и высших продуктов конденсации формальдегида с мезитиленом, приводящие к образованию окрашенных углеводородов типа пентаметилпентафена и его более высокомолекулярных аналогов

$$\text{нонаметилдибензилбензол} \longrightarrow \text{пентаметилпентафен} + 2CH_4 + 2H_2$$

В дальнейших работах, посвященных синтезу несимметричных диарилметанов $ArCH_2Ar'$ путем конденсации формальдегида с двумя различными углеводородами или их производными АН и А'Н, выявлена теоретически и подтверждена экспериментально зависимость относительных выходов симметричных и несимметричного диарилметанов от соотношения концентрации исходных углеводородов в реакционной смеси и их относительной активности:

$$x = \frac{n^2}{(n+1)^2}; \; y = \frac{2n}{(n+1)^2}; \; z = \frac{1}{(n+1)^2},$$

где $x$, $y$ и $z$ — соответственно выходы $ArCH_2Ar$, $ArCH_2Ar'$ и

$$Ar'CH_2Ar' \text{ и } n = \frac{[ArH]}{[Ar'H]} \cdot A, \; A = \frac{K_{ArH}}{K_{Ar'H'}},$$

что представляет отношение констант скоростей вступления в реакцию с формальдегидом углеводородов ArH и Ar'H', т. е. их относительную реакционную способность.

Синтезированы ранее не описанные углеводороды толилнафтилметан, ксилилнафтилметаны, мезитил-α-нафтилметан, этилфенил-α-нафтилметан, кумилнафтилметан, метилдибензилбензол и диметилдибензилбензол (смеси изомеров) и найдены относительные активности некоторых пар углеводородов.

Некоторые из полученных углеводородов предложены в качестве пластификаторов полихлорвиниловых и перхлорвиниловых смол.

С целью сравнения методов синтеза несимметричных диарилметанов и подтверждения строения указанных ранее новых веществ несимметричные диарилметаны и их производные син-

тезированы также путем взаимодействия арилхлорметанов и, в частности α-хлорметилнафталина с ароматическими углеводородами и их производными в присутствии хлористого цинка. Показано, что в этих процессах конкурируют реакции образования диарилметанов и реакции поликонденсации арилхлорметанов. Показаны границы применимости этого метода для препаративного получения диарилметанов.

Путем конденсации α-хлорметилнафталина с фенолом, легко идущей в отсутствии катализаторов, получена с хорошим выходом смесь изомерных оксифенил-α-нафтилметанов, из которой выделен ранее не описанный *п*-оксифенил-α-нафтилметан. *о*-Оксифенил-α-нафтилметан получен конденсацией α-хлорметилнафталина с *п*-оксибензойной кислотой с последующим декарбоксилированием 2-окси-5-карбокси-фенил-α-нафтилметана.

Конденсацией оксифенил-α-нафтилметанов с формальдегидом получены светлые прозрачные смолы, пригодные для получения лаковых покрытий.

При взаимодействии бисхлорметильных производных ароматических углеводородов (бисхлорметиларенов) с фенолом и его замещенными получены смолы, строение которых может быть представлено следующей общей формулой:

$$H\left[-C_6H_2(OH)(X)-CH_2-Ar''-\right]_n-CH_2-C_6H_3(OH)X$$

Здесь X — атом водорода, алкильный или арильный радикал или другая замещающая группа. Коэффициент поликонденсации зависит от соотношения взятых для реакции фенола и бисхлорметиларена.

Смолы (замещенные полиариленметиленов), полученные из бифункциональных фенолов, термопластичны. Смолы, полученные из трифункциональных фенолов, отвердевают при обработке уротропином подобно известным новолачным фенолформальдегидным смолам.

В работе в разное время принимали участие: Б. С. Боуден, Н. Н. Будинская, Р. Л. Глобус, В. В. Дорофеев, Б. Э. Дубинская, З. Э. Круковская, С. П. Круковский, Г. Б. Локшин, Л. С. Лахманчук, В. П. Молоснова, Ю. И. Рубан, Л. Я. Мошинский, Н. П. Савченко и Ю. И. Черненко.

# СИНТЕЗ НОРДИГИДРОГВАЯРЕТОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПИЩЕВЫХ ЖИРОВ ОТ ПРОГОРКАНИЯ

**М. П. Герчук, В. М. Иванова**

*(Московский институт народного хозяйства им. Г. В. Плеханова)*

Нордигидрогваяретовая кислота, выделяемая из произрастающего в США кустарника *Larrea divaricata*, широко применяется для защиты пищевых жиров от прогоркания. Нами разработан простой метод синтеза нордигидрогваяретовой кислоты по схеме

$$\underset{\text{I}}{(CH_3O)(HO)C_6H_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow[0^\circ]{HBr} \underset{\text{II}}{(CH_3O)(HO)C_6H_3{-}CH_2\underset{CH_3}{CH}Br} \xrightarrow[I_2]{Mg}$$

$$\rightarrow \underset{\text{III}}{(CH_3O)(HO)C_6H_3{-}CH_2{-}\underset{CH_3}{CH}{-}\underset{CH_3}{CH}{-}CH_2{-}C_6H_3(OCH_3)(OH)} \xrightarrow[HBr]{CH_3COOH}$$

$$\rightarrow \underset{\text{IV}}{(HO)_2C_6H_3{-}CH_2{-}\underset{CH_3}{CH}{-}\underset{CH_3}{CH}{-}CH_2{-}C_6H_3(OH)_2}$$

Эвгенол (I) действием HBr переводят в 2-бром-1-(4-окси-3-метоксифенил)пропан (II). Действием на него магния в абсолютном эфире получают магнийорганическое соединение, которое при реакции с иодом переходит в дигидрогваяретовую кислоту (III). При омылении ее смесью уксусной и бромистоводородной кислот образуется нордигидрогваяретовая кислота (IV).

Строение полученного продукта было доказано встречным синтезом из пирокатехина по схеме

HO, HO-бензол $\xrightarrow{CH_2{=}CH-CH_2Br}$ $CH_2{=}CH-CH_2O$-бензол-HO $\xrightarrow{180^\circ}$

$\longrightarrow$ HO, HO-бензол-$CH_2-CH{=}CH_2$ $\xrightarrow{HBJ}$ HO, O-бензол-$CH_2-CHBr(CH_3)$ $\xrightarrow[J_2]{Mg}$

$\longrightarrow$ HO, HO-бензол-$CH_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2$-бензол-OH, OH

Изучена кинетика окисления свиного топленого жира при 110° в присутствии синтетической нордигидрогваяретовой кислоты и в отсутствие (см. график).

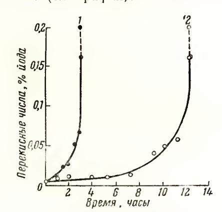



Рис. Изменение перекисных чисел свиного топленого жира при 110°:

1 — жир без добавки нордигидрогваяретовой кислоты; 2 — жир с добавкой 0,01 % кислоты.

Как видно, нордигидрогваяретовая кислота в концентрации 0,01% от веса свиного жира в 4 раза повышает стойкость его к окислению.

# НЕПРЯМОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ НАФТОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Л. Н. Лаврищева, Н. М. Пржиялговская

*(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)*

Непрямое электровосстановление, заключающееся в применении амальгамы натрия, полученной путем электролиза в ходе реакции, является удобным методом восстановления органических соединений.

Нами показано, что при непрямом электровосстановлении изомерных 1,2 и 2,3-натолкарбоновых кислот реакция протекала в двух различных направлениях:

1,2-оксинафтойная кислота с хорошим выходом превращается в соответствующий оксинафтальдегид,

2,3-оксинафтойная кислота неожиданно гидрируется в ядро до 2,3-тетралонкарбоновой кислоты, при декарбоксилировании которой образуется β-тетралон. Выход β-тетралона составляет 60%, считая на исходную 2,3-оксинафтойную кислоту:

OH, COOH $\xrightarrow[Hg-Na]{[H]}$ OH, C(=O)H (60%)

OH, COOH $\xrightarrow[Hg-Na]{[H]}$ OH, COOH (80—87%) ⇄ O, H, COOH

$\downarrow t^{\circ}$

O + $CO_2$ (60%)

Учитывая проявляемый в последние годы интерес к оксинафтальдегидам и β-тетралону, мы продолжили наши исследования, более детально изучив процесс восстановления 1,2- и 2,3-оксинафтойных кислот, а также несколько расширили изучаемую область, подвергнув восстановлению третий изомер — 2,1-оксинафтойную кислоту.

В дополнение к ранее опубликованным данным мы установили, что при восстановлении 2,3-оксинафтойной кислоты наряду с протеканием основного процесса в направлении гидрирования ядра частично происходит также восстановление карбоксильной группы, без затрагивания ароматической системы, до альдегидной:

OH, COOH → OH, COOH (80—87%)

OH, COOH → OH, C(=O)H (5—10%)

Изучение процесса непрямого электровосстановления 2,1-оксинафтойной кислоты показало, что в этом случае происходит, по-видимому, лишь гидрирование ядра.

COOH, OH —[H], Hg—Na→ COOH, OH ⇌ H COOH, O

H COOH, O —t°→ O + $CO_2$

H COOH, O —HCl, NaOH→ $CH_2COOH$, $CH_2CH_2COOH$

Из продуктов реакции удалось выделить в небольшом количестве 2,1-тетралонкарбоновую кислоту и в виде монометило-

вого эфира о-фениленуксуснопропионовую кислоту, что указывает на крайне неустойчивый характер 2,1-тетралонкарбоновой кислоты. Выход β-тетралона при восстановлении этой кислоты составляет 40%.

Располагая удобным способом получения ранее неизвестной 2,3-тетралонкарбоновой кислоты и учитывая открывающиеся в связи с этим возможности к использованию ее для синтеза разнообразных соединений, мы изучили некоторые свойства этой кетокислоты и ее метилового эфира.

Так, при взаимодействии метилового эфира 2,3-тетралонкарбоновой кислоты с анилином и толуидином получены анилиды и основания Шиффа. Анилид и анил в условиях, подобных для циклопентанонкарбоновой кислоты, превращены в гетероциклические соединения, являющиеся производными 1,4- и 1,2-оксихинолина:

$$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O(COOH)} + \text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_5 \xrightarrow[-H_2O]{CaCl_2} \text{анил (COOCH}_3\text{)} \xrightarrow[-CH_3OH]{t^\circ} \ldots$$

$$\text{(OH, COOCH}_3\text{)} + \text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{t^\circ} \text{анилид (OH, CONH)} \xrightarrow[H_2SO_4]{t^\circ} \ldots$$

---

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АРИЛАМИНОСУЛЬФОКИСЛОТ В СРЕДЕ РАЗБАВИТЕЛЯ

**Б. И. Киссин, Д. М. Ушаков, П. К. Крутов**

*(Гос. Союзный Кинешемский химический завод им. М. В. Фрунзе)*

Получение ариламиносульфокислот основывается чаще всего на сульфировании соответствующих аминов эквимолярным количеством серной кислоты (перегруппировка кислой серно-кислой соли амина).

Одной из наиболее совершенных форм технологии этого процесса является проведение перегруппировки кислых серно-кислых солей аминов нагреванием в среде, индифферентной в условиях реакции высококипящей органической жидкости. Такой процесс был, однако, до последнего времени мало разработан. Нами в лабораторных условиях и на специально оборудованной полузаводской установке разработан однотипный технологический процесс получения различных аминосульфокислот из соответствующих аминов со стехиометрическим количеством серной кислоты в среде технической смеси *о*- и *n*-дихлорбензолов (с примесью хлорбензола и трихлорбензолов).

Разработано получение нафтионовой кислоты (натриевой соли — нафтионата) из α-нафтиламина (выход от теоретического — 77%), сульфаниловой кислоты (сульфанилата) из анилина (выход — 92%), 4-аминотолуол-3-сульфокислоты из *n*-толуидина (выход — 92%), 3-аминотолуол-6-сульфокислоты — натриевой соли из *м*-толуидина (выход 88—90%), *м*-ксилидин-5-сульфокислоты из *м*-ксилидина 1,3—4 (выход от теоретического — 88—89%), диметилсульфаниловой кислоты — натриевой соли из диметиланилина (выход 79—80%).

Разработан также способ получения дихлоранилинсульфокислоты из слабоосновного амина-2,5-дихлоранилина, для которого сульфирование перегруппировкой сернокислой соли считалось плохо осуществимым. 2,5-дихлоранилин-4-сульфокислота и ее натриевая соль получаются при этом с выходом около 90% и значительно большей частоты, чем при обычно приня-

том методе — сульфированием 2,5-дихлоранилина 20%-ным олеумом.

Из β-нафтиламина в среде дихлорбензолов синтезирована 2,6-нафтиламинсульфокислота, а также проведено получение 1,2-нафтиламинсульфокислоты перегруппировкой в дихлорбензоле нафтионата.

По разработанному технологическому процессу исходный амин растворяют в дихлорбензоле в чугунном сульфураторе, снабженном освинцованным холодильником, и к раствору при размешивании приливают концентрированную серную кислоту. Реакционную массу постепенно нагревают до 175—180°, отгоняя вместе с низкокипящими фракциями разбавителя сначала влагу, содержащуюся в загруженных веществах, а затем реакционную воду. При 175—180° реакционную массу кипятят при размешивании определенное число часов для каждого продукта, причем отгоняющийся в это время дихлорбензол отделяется от реакционной воды и непрерывно возвращается обратно в реактор.

По окончании сульфирования из сульфуратора отгоняют под вакуум 50—60% всего количества дихлорбензола, реакционную массу разбавляют водой и обрабатывают раствором едкого натрия, переводя полученную аминосульфокислоту в растворимую натриевую соль. Отгоняют с паром оставшийся дихлорбензол вместе с не вошедшим в реакцию и выделившимся в свободном виде амином. Отогнанный разбавитель используется вновь. Потери его составляют около 100 *кг* на тонну аминосульфокислоты. Водный раствор натриевой соли аминосульфокислоты очищают активированным углем, фильтруют и затем из него выделяют продукт выпариванием и кристаллизацией, высаливанием или подкислением.

Данный метод получения ароматических аминосульфокислот отличается сравнительно простой технологией, почти не требует ручного труда и контакта работающих с вредными веществами и обеспечивает высокие выходы и хорошее качество продукта вследствие мягких условий сульфирования.

Разработанная технология может быть распространена и на другие аминосульфокислоты, а также может являться типовой для проведения различных других реакций в среде индифферентной жидкости.

---

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НИТРОВАНИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

**Е. Ю. Орлова**

*(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)*

Реакция нитрования лежит в основе производства нитросоединений, осуществленного промышленностью, как правило, в гетерогенных условиях.

Скорость нитрования в гетерогенных условиях зависит от большего числа факторов, чем в гомогенных, так как здесь протекает два процесса: химический — взаимодействие реагирующих компонентов и физический — диффузия компонентов к поверхности раздела, а также отход от нее продуктов реакции. Суммарная скорость задается наиболее медленно идущим процессом.

Показано, что не все закономерности гомогенного нитрования приложимы к гетерогенным условиям. Нитрование легко нитруемых соединений идет на поверхности раздела фаз и, таким образом, зависит от ее величины. Нитрование трудно нитруемых соединений, как правило, идет в минеральном слое. Скорость его определяется концентрациями реагирующих компонентов в этом слое. Последние в свою очередь зависят от температуры, растворяющей способности минерального слоя и в меньшей степени от интенсивности перемешивания, уравнивающего концентрации реагирующих компонентов, часть которых поступает из органического слоя.

Закономерности гетерогенного нитрования могут быть иллюстрированы на примере толуола.

На рис. 1 дана зависимость скорости нитрования в гетерогенных условиях от интенсивности перемешивания (при 30°, модуле 3 и кислотной смеси состава: 63% $H_2SO_4$, 11% $HNO_3$, 26% $H_2O$) и на рис. 2 и 3 — зависимость скорости нитрования от температуры (кислотной смесью для гомогенных условий состава: 68% $H_2SO_4$, 10% $HNO_3$, 22% $H_2O$, для гетерогенных условий состава: 66% $H_2SO_4$, 9% $HNO_3$, 25% $H_2O$) и концентрации серной кислоты (при 55°).

Кроме закономерностей, показанных на графиках, найдено, что при гетерогенном нитровании взаимная растворимость толуольного и кислотного слоев очень низка.

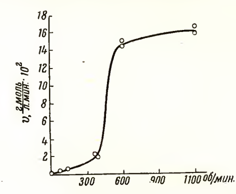



Рис. 1. Зависимость скорости нитрования в гетерогенных условиях от интенсивности перемешивания (при 30°, модуле 3; смесь состава: 63% $H_2SO_4$, 11% $HNO_3$, 26% $H_2O$).

Значительная зависимость скорости нитрования толуола в гетерогенных условиях от интенсивности перемешивания, сравнительно небольшое влияние температуры и концентрации серной кислоты позволили предположить, что при нитровании

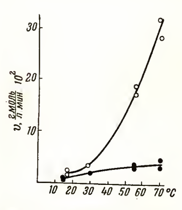



Рис. 2. Зависимость скорости нитрования от температуры:

○ — гомогенные условия;
● — гетерогенные условия.

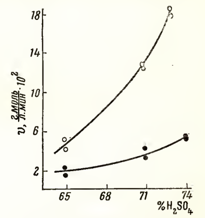



Рис. 3. Зависимость скорости нитрования от концентрации $H_2SO_4$:

○ — гомогенные условия;
● — гетерогенные условия.

толуола в гетерогенных условиях основная реакция идет на поверхности раздела или в слоях, близко примыкающих к этой поверхности.

Закономерности гетерогенного нитрования трудно нитруемых соединений могут быть иллюстрированы на примере нитрования динитротолуола (ДНТ).

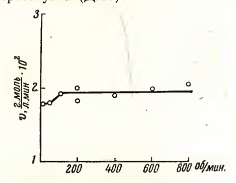



Рис. 4. Зависимость скорости нитрования в гетерогенных условиях от интенсивности перемешивания (при 90°, модуле 3; смесь состава: 81% $H_2SO_4$, 16% $HNO_3$, 3% $H_2O$).

На рис. 4 дана зависимость скорости нитрования в гетерогенных условиях от интенсивности перемешивания (при 90°, модуле 3, кислотной смеси состава: 81% $H_2SO_4$, 16% $HNO_3$, 3% $H_2O$).

Найдено также, что в условиях гетерогенного нитрования растворимость ДНТ в минеральном слое значительна, так же как и растворимость азотной кислоты в органическом слое.

Отсутствие влияния величины поверхности раздела на скорость нитрования ДНТ в гетерогенных условиях показывает, что реакция идет в объеме слоев, а скорость ее определяется концентрацией реагирующих компонентов в каждом из них.

В связи с этим предложено при подсчете скорости нитрования учитывать именно эти концентрации, определяемые для каждого из слоев путем умножения общей концентрации компонентов на коэффициент распределения и объем слоя, выраженный в доле от общего объема.

# ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ С-АЛКИЛАНИЛИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Л. Н. Николенко

*(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)*

Известно, что прочность окрасок к мокрым обработкам для ряда красителей может быть увеличена введением в их молекулу длинных жирных остатков. Зависимость между свойствами этих красителей и природой жирного остатка пока не изучена.

Целью настоящей работы была разработка метода синтеза *п*-н.-алкиланилинов и выяснение зависимости между длиной нормальной цепи и прочностью окрасок некоторых красителей, полученных из гомологов анилина.

Известными методами С-алкиланилины получаются обычно в виде смеси веществ, трудно поддающихся разделению. Нами гомологи анилина с нормальной жирной цепью в пара-положении к аминогруппе получались восстановлением н.-алкил-(4-аминофенил)-кетонов, полученных конденсацией хлорбензола с соответствующими хлорангидридами жирных кислот и последующим обменом хлора на аминогруппу по схеме

$$R{-}CO{-}Cl + C_6H_4{-}Cl \xrightarrow[{[AlCl_3]}]{} R{-}CO{-}C_6H_4{-}Cl + HCl$$

$$R{-}CO{-}C_6H_4{-}Cl \xrightarrow[{[Cu^+]}]{2NH_3} R{-}CO{-}C_6H_4{-}NH_2 + NH_4Cl$$

$$R{-}CO{-}C_6H_4{-}NH_2 \xrightarrow{4H} R{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NH_2 + H_2O$$

Выходы по стадиям конденсации и аммонолиза достигают 90—95%. Наиболее трудной стадией процесса является стадия восстановления. Из известных методов восстановления жирноароматических кетонов мы остановились на методе Клеммен-

сена. При этом было обнаружено, что выход *п*-алкиланилина повышается с увеличением длины жирной цепи и максимальный выход (77,8%) получен для *п*-октадециланилина (для этиланилина он составляет всего лишь 28%).

Этим методом синтезированы *п*-алкиланилины с алкильным остатком, содержащим от 2 до 16 атомов углерода.

*п*-Додециланилин был синтезирован и по иной схеме:

$$C_{10}H_{21}\cdot CH_2COCl + C_6H_5Cl \xrightarrow{[AlCl_3]} C_{10}H_{21}CH_2CO-C_6H_4-Cl + HCl$$

$$C_{10}H_{21}CH_2CO-C_6H_4-Cl \xrightarrow{(C_3H_7O)_3\,Al} C_{10}H_{21}CH_2CHOH-C_6H_4-Cl$$

$$C_{10}H_{21}CH_2CHOH-C_6H_4-Cl \xrightarrow[KHSO_4]{-H_2O} C_{10}H_{21}CH=CH-C_6H_4-Cl$$

$$C_{10}H_{21}CH=CH-C_6H_4-Cl \xrightarrow[Ni]{H_2} C_{10}H_{21}CH_2CH_2-C_6H_4-Cl$$

$$C_{12}H_{25}-C_6H_4=Cl \xrightarrow[[Cu^+]]{2NH_3} C_{12}H_{25}-C_6H_4-NH_2 + NH_4Cl.$$

Выходы по стадиям за исключением аммонолиза близки к количественным. Общий выход *п*-додециланилина на *п*-хлорлаурофенон на 5% выше, чем по приведенной выше схеме.

На основе полученных *п*-алкиланилинов обычными методами были синтезированы аналоги кислотного зеленого антрахинонового (I), кислотного ярко-красного (II), кислотного желтого светопрочного (III), кислотного оранжевого светопрочного (IV) и др.

I

II

III

IV

Испытание выкрасок этими красителями показало, что прочность их к мокрым обработкам (воде, мылу, заварке, «поту») увеличивается с увеличением длины цепи. Для красителей, содержащих жирную цепь из более чем 8 атомов углерода, прочность к мокрым обработкам выше, чем для не содержащих этого остатка.

---

# ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТ

**О. И. Качурин**

*(Ивановский химико-технологический институт)*

Ранее нами было установлено, что при высокотемпературном сульфировании хлорбензола образуются значительные количества *м*-хлорбензолсульфокислоты, возрастающие до некоторого предела с повышением температуры и увеличением длительности реакции.

*м*-Изомер при сульфировании хлорбензола возникает не только в первоначальном акте сульфирования, но и (в основном) за счет изомеризации ранее образовавшегося *п*-изомера. С целью изучения изомеризации хлорбензолсульфокислот и была поставлена данная работа (совместно с А. А. Спрысковым).

Изомеризация проводилась при трех температурах: 221, 204 и 185°. Во всех случаях на моль сульфокислоты бралось около 3,6 моля серной кислоты. Количество воды в реакционной смеси должно быть таким, чтобы не происходило ни образования дисульфокислот, ни накопления хлорбензола. Это условие удовлетворяется, если концентрация серной кислоты в реакционной смеси около 79%. Изучение изомеризации показало, что реакция приблизительно описывается кинетическим уравнением для обратимого мономолекулярного процесса, как это следует из суммарного уравнения:

$$p\text{-}ClC_6H_4SO_3H \rightleftarrows m\text{-}ClC_6H_4SO_3H$$

Установлено, что константа равновесия такого процесса при изменении температуры на 36° меняется лишь незначительно и равна в среднем 1,11. Таким образом, равновесная смесь содержит около 47% *п*-хлорбензольсульфокислоты и около 53% *м*-изомера.

Температурный коэффициент реакции найден равным в среднем 1,95 (на 10°).

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ОКСИПРОИЗВОДНЫХ АНТРАЦЕНА

**М. В. Горелик**

*(Гос. научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей им. К. Е. Ворошилова, Москва)*

Известно, что 1-антрол и некоторые полиоксипроизводные антрацена обладают способностью присоединять бисульфит натрия, но состав и строение образующихся продуктов не описаны.

Нами установлено, что 1-антрол реагирует с бисульфитом натрия в кетонной, а 1-нитрозо-2-антрол и 4-нитрозо-1-антрол в хиноноксимной форме, образуя соответственно 1-оксо-1,2,3,4-тетрагидрантрацен-3-сульфокислоту (I), 3,4-дигидро-1,2-антрахинон-1-оксим-4-сульфокислоту (II) и 2,3-дигидро-1,4-антрахинон-4-оксим-3-сульфокислоту (III). Бисульфитные соединения I—III при действии щелочей распадаются на исходное оксипроизводное и сульфит, а с гидроксиламином реагируют с образованием оксимов. Оксим бисульфитного соединения 1-нитрозо-2-антрола-3,4-дигидро-1,2-антрахинондиоксим -4 -сульфокислота (IV) в растворе соды превращается в 3,4-дигидро-1,2-антрафуразан-4-сульфокислоту (V), а при окислении азотной кислотой в 3,4-дигидро-1,2-антрафуроксан-4-сульфокислоту (VI). В то время как IV и V в щелочной среде отщепляют бисульфит, VI перегруппировывается в 2-нитро-1-антрамин-4-сульфокислоту (VII) и 1,2-антрахинондиоксим-4-сульфокислоту (VIII). Направление перегруппировки зависит от pH среды: в кипящем 1%-ном растворе соды образуется 90% VII и лишь немного VIII, а в 4%-ном едком натрии выход VII не превышает 18—20% и VIII является основным продуктом. Сульфокислоты VII и VIII в щелочной среде претерпевают дальнейшие изменения и переходят соответственно в 2-нитро-1-антрол-4-сульфокислоту и 1,2-антрафуразан-4-сульфокислоту. В кислой среде VIII превращается в 1,2-антрахинон-2-оксим-4-сульфокислоту (IX), которая образуется также при нагревании в присутствии соляной кислоты 3,4-дигидро-1,2-атрахинондиоксим-4-сульфокислоты (IV) или 1,2-антрахинон-4-сульфокислоты и гидроксиламина. Изомерная 1,2-антрахинон-1-ок-

сим-4-сульфокислота (X) может быть получена из 3,4-дигидро-1,2-антрахинон-1-оксим-4-сульфокислоты (II) по схеме II → → 1-амино-2-антрол-4-сульфокислота → 2-антрол-4-сульфокислота → X. Сульфокислоты IX и X существенно отличаются подвижностью сульфогруппы: IX вполне устойчива в водных растворах щелочей и ароматических аминов, а X в тех же условиях легко обменивает сульфогруппу на группу OH или группу ариламино. Малая подвижность сульфогруппы в IX, так же как и неспособность 2-нитрозо-1-антрола присоединять бисульфит натрия, очевидно, обусловлена малой полярностью связи C=N хинinduksimов, что делает невозможным 1,4-присоединение нуклеофильных реагентов в 2-оксимах 1,2-антрахинона и 1,2-антрахинон-4-сульфокислоты.

Изученные в настоящей работе превращения оксипроизводных антрацена открывают путь синтеза новых продуктов антраценового ряда, исключающий образование мезо-замещенных. В этих превращениях проявляется аналогия оксипроизводных антрацена с соединениями нафталинового ряда, а специфические особенности антраценового ядра не играют заметной роли.

---

# СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-ХЛОРХИНИЗАРИНА

**З. И. Крутикова, Е. М. Чернышева, С. М. Барков**

*(Кемеровский анилино-красочный завод)*

С целью решения практического вопроса о рациональном использовании технического *о*-хлорфенола, получающегося как побочный продукт производства *п*-хлорфенола, разработана следующая схема его переработки:

*о*-хлорфенол → 2,4-дихлорфенол → 1-окси-2,4-дихлорантрахинон → 2-хлор-хинизарин.

2-Хлор-хинизарин по известной прописи может быть превращен в кислотный сине-черный антрахиноновый или, в соответствии с рядом патентов, в лейко-хинизарин.

1-окси-2,4-дихлорантрахинон также может быть превращен в лейко-хинизарин, но кислотный сине-черный антрахиноновый из него непосредственно получен быть не может, так как при замене обоих атомов хлора на анилидогруппы должен получаться продукт *п*-хиноидного строения с двумя анилидогруппами в боковом кольце антрахинонового ядра, а молекула кислотного сине-черного антрахинонового имеет орто-хиноидную структуру и одна из двух анилидогрупп ее находится в мезоположении. Вообще прямое замещение обоих атомов хлора на анилидогруппы у этого соединения не удается. Даже при кипячении с аналином замещается только один хлор в α-положении.

Внедрение результатов работы в производство позволит отказаться от производства пурпурина и получать кислотный сине-черный антрахиноновый из более дешевого сырья, снизить себестоимость хинизарина за счет рационального использования *о*-хлорфенола и расширить сырьевую базу производства кислотных антрахиноновых красителей, сделав технически доступными 1-окси-2,4-дихлорантрахинон и 2-хлорхинизарин.

---

# О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЦИАНИСТОГО БЕНЗИНА С ХЛОРИСТЫМ ТИОНИЛОМ

**А. Е. Кретов, В. А. Михалев**

*(Всес. научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе, Москва)*

При нагревании *п*-карбоксибензилцианида с хлористым тионилом, вместо ожидаемого хлорангидрида мононитрила гомотерефталевой кислоты, получена смесь различных продуктов, из которой после нагревания с водой удалось выделить терефталевую кислоту:

$$HOOC-C_6H_4-CH_2CN \xrightarrow{SOCl_2;\ H_2O} HOOC-C_6H_4-COOH.$$

Образование терефталевой кислоты указывало на то, что в реакции с хлористым тионилом принимает участие метиленовая группа исходного *п*-карбоксибензилцианида.

Для проверки этого предположения авторы подвергли взаимодействию цианистый бензил с хлористым тионилом. Оказалось, что при смешении равных объемов цианистого бензила и хлористого тионила через некоторое время уже при комнатной температуре начинается выделение хлористого водорода и сернистого газа. Через 2—3 дня после прекращения выделения газов из реакционной массы выделялся обильный кристаллический осадок, который отфильтровывали.

Из отфильтрованной жидкости после фракционной разгонки в вакууме удалось выделить однохлористую серу, дихлорбензилцианид и промежуточную фракцию. Из последней при хранении в холодильнике выделились бесцветные прозрачные кристаллы цианистого бензоила. Остаток после перегонки представлял собой дицианстильбен.

Кристаллический осадок был подвергнут фракционной кристаллизации из хлороформа, причем были выделены элементарная сера, некоторое количество дицианстильбена и неизвестное кристаллическое вещество с т. пл. 179°, содержавшее

хлор, азот, углерод и водород. Это вещество при взаимодействии с иодистым калием в спиртовой среде выделяло свободный иод и превращалось в дицианстильбен, а при нагревании до температуры плавления количественно разлагалось на дицианстильбен и дихлорбензилцианид. На основании данных элементарного анализа, определения молекулярного веса, а также изложенных реакций неизвестному соединению было приписано строение дихлордициандибензила

$$C_6H_5-CCl(CN)-CCl(CN)-C_6H_5 \xrightarrow{\text{нагревание}} C_6H_5-C(CN)=C(CN)-C_6H_5 + C_6H_5CCl_2CN$$

$$C_6H_5-CCl(CN)-CCl(CN)-C_6H_5 \xrightarrow[C_2H_5OH]{KJ} C_6H_5-C(CN)=C(CN)-C_6H_5 + J_2$$

Из изложенного следует, что при взаимодействии хлористого тионила с цианистым бензилом происходит окисление метиленовой группы цианистого бензила до карбонильной группы, приводящее к образованию цианистого бензоила, а также конденсация двух молекул цианистого бензила, соединенная с хлорированием и приводящая к образованию дихлордициандибензила.

Образование дихлорбензилцианида может рассматриваться как результат самостоятельного процесса, а также как результат вторичных реакций, например разложения дихлордициандибензила и замещения кислорода на хлор в цианистом бензоиле.

---

# РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛСУЛЬФОНОВ

**И. Х. Фельдман**

*(Ленинградский химико-фармацевтический институт)*

Ранее была показана высокая подвижность гидроксильной группы *п*-ацетаминофенилоксиметилсульфона (I), вступающего во взаимодействие с аммиаком и рядом аминов.

В настоящей работе установлено, что I реагирует с диметиланилином (II), β-резорциловой кислотой (III), 5-нитрорезорциловой кислотой (IV), а также с циануксусным эфиром (V), нитроуксусным эфиром (VI) и рядом других соединений, имеющих подвижный атом водорода. Место, по которому происходит конденсация, в каждой формуле отмечено крестиком:

$N(CH_3)_2$ — II; COOH, OH, OH — III; COOH, $O_2N$, OH, OH — IV; $CH_2$—COOH, CN — V; $CH_2$—COOH, $NO_2$ — VI

Высокая подвижность гидроксильной группы отмечена также у других соединений, аналогичных по строению *п*-ацетаминофенилоксиметилсульфону, например, у *п*- и *м*-нитрофенилоксиметилсульфона (VII), (VIII), а также у *п*-хлорфенилоксиметилсульфона (IX) и 2-нитро-4-оксиметилтолуол-сульфона (X):

$NHCOCH_3$, $SO_2CH_2OH$ — I; $NO_2$, $SO_2CH_2OH$ — VII; $NO_2$, $SO_2CH_2OH$ — VIII

$$\text{IX: } p\text{-}ClC_6H_4SO_2CH_2OH \qquad \text{X: } 4\text{-}CH_3\text{-}3\text{-}NO_2C_6H_3SO_2CH_2OH$$

IX X

В то же время установлено, что подобные соединения способны и к реакциям, в которых участвует только атом водорода оксигруппы, например соединения I и VII—X хорошо ацетилируются.

## АРОМАТИЧЕСКИЕ ФТОРПРОИЗВОДНЫЕ

**Н. Н. Ворожцов мл.**

*(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)*

Ароматические фторпроизводные до настоящего времени относительно мало доступны и поэтому они (и их замещенные) менее изучены, чем другие ароматические галоидопроизводные.

Нами установлено, что некоторые фторопроизводные ароматического ряда могут быть получены с хорошим выходом заменой атома хлора атомом фтора в ряде ароматических хлорпроизводных с достаточно подвижным атомом галоида действием на них безводных фторидов калия, рубидия и цезия. При этом реакционная способность фторидов растет с увеличением атомного веса металла. Так, литий и натрий вообще не пригодны в качестве реагентов обмена хлора на фтор, а реакционность фторида рубидия и, особенно, цезия значительно превосходит реакционность соли калия. Например, 2,4-динитрофторбензол был получен с количественным выходом нагреванием 2,4-динитрохлорбензола с эквивалентным количеством фтористого цезия в течение всего 2 часов при 190—200°, тогда как с фтористым калием 90%-ный выход получается только после 8—10 часов нагревания. Действием фтористого калия, кроме 2,4-динитрофторбензола, получены также 1,3-дифтор-4,6-динитробензол (из 1,3-хлорфтор- и 1,3-дихлор-4,6-динитробензола) и 4-фтор-3-нитрофенилметилсульфон. Применение фтористого цезия позволило гладко (с выходом 75—90% от теоретического) получить *о*- и *п*-нитрофторбензолы из соответстствующих хлорнитросоединений (с фтористым калием мононитрохлорбензолы не реагируют). В связи с тем, что фтористый цезий из содержащих хлорид растворов может быть регенерирован при помощи ионообменных смол, применение этого реагента может представлять известный препаративный интерес.

Разработка удобного метода получения ароматических фторнитросоединений позволила изучить некоторые их реакции.

Нами установлено, что получение 2,4-динитрофенильных производных оксисоединений, меркаптосоединений и аминов целесообразно осуществлять действием 2,4-динитрофторбензола в присутствии фтористого калия. Выходы при этом выше и продукты чище, чем при проведении реакции описанными в литературе методами. Для идентификации оксисоединений более удобен в ряде случаев 1,3-дифтор-4,6-динитробензол. Полученные с применением его эфиры 4,6-динитрорезорцина хорошо кристаллизуются и обладают более высокими температурами плавления, чем эфиры 2,4-динитрофенола.

Действие хлора на фторнитросоединения при температуре около 200° позволило гладко заменить в них нитрогруппу на атом хлора. Таким образом, из 2,4-динитрофторбензола получен 2,4-дихлорфтробензол. Из продукта реакции выделена также смесь мононитрохлорфторбензолов. Количество хлорфторнитробензолов увеличивается при повышении температуры реакции и при увеличении скорости пропускания хлора. Интересно отметить, что в этой смеси преобладает 3-хлор-4-фторнитробензол, в котором нитрогруппа в орто-положении к атому фтора замещается на хлор легче, чем нитрогруппа в пара-положении.

Аналогично из 1,3-динитро-4-хлор-6-фторбензола при действии хлора получен 1-фтор-2,4,5-трихлорбензол.

Из 2,4-дихлорфторбензола нитрованием получены ранее неизвестные 2,4-дихлор-5-фторнитробензол и 2,4-дихлор-5-фтор-1,3-динитробензол. Строение мононитросоединения доказано превращением его при действии фтористого цезия в 2,4,5-трифторнитробензол, из которого восстановлением водородом в присутствии палладиевой черни получен 2,4,5-трифторанилин. Восстановление водородом в присутствии палладиевой черни с успехом использовано для получения и некоторых других фторпроизводных анилина. В частности, таким образом получен неизвестный ранее 4-фтор-1,3-диаминобензол.

---

# СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФТОР

**Л. М. Ягупольский**

*(Институт органической химии АН УССР, Киев)*

Получен ряд ароматических соединений, содержащих в качестве заместителей $CF_3$, $CF_3S$, $CF_3SO_2$, $CF_3O$, $CF_2CN$, $CF_2COOH$-группы. Изучено направляющее действие этих заместителей при электрофильном замещении в ароматическом ядре, влияние их на силу ароматических кислот и оснований, на цвет азо- и цианиновых красителей.

Впервые описаны трифторметильные производные нафталина и фторпроизводные аценафтена.

Описан синтез тетрафторфталана (бензольное кольцо, конденсированное с циклом $CF_2$–O–$CF_2$) и изучены его свойства.

Получен ряд соединений, в которых фторсодержащие заместители связаны с ароматическим ядром посредством атома фосфора. Показано, что фенилтетрахлорфосфор легко обменивает атомы хлора на фтор при реакции с трехфтористой сурьмой или фтористым цинком с образованием фенилтетрафторфосфора ($C_6H_5PF_4$). Фенилфосфордихлорид при взаимодействии с трехфтористой сурьмой также образует фенилтетрафторфосфор, при этом трехвалентная сурьма восстанавливается до металлической. Фенилтетрафторфосфор способен превращать кислоты непосредственно во фторангидриды.

Изучена реакция фенилтетрахлорфосфора и фенилтетрафторфосфора с диазометаном. Получена фенилфторметилфосфиновая кислота и ряд ее производных.

---

# РАДИКАЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ СУЛЬФОГРУПП В АНТРАХИНОНСУЛЬФОКИСЛОТАХ

**Н. С. Докунихин, Л. М. Егорова, Г. С. Лисенкова**

*(Гос. научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей им. К. Е. Ворошилова, Москва)*

При изучении известной реакции получения хлорпроизводных антрахинона действием хлора или хлоратов на солянокислый водный раствор сульфокислот антрахинона было замечено, что присутствие солей ряда металлов, особенно марганца, резко тормозит процесс. Хлористый марганец, в количестве 0,00025 мол. на мол. сульфокислоты, заметно замедляет, а 0,05 мол. полностью останавливает реакцию. Наблюдаемое явление можно было бы объяснить, допустив, что во взаимодействии с сульфокислотой участвует не молекулярный хлор, а катион или радикал, существованию которых в реакционной среде могло препятствовать наличие марганца.

Показано, что N-хлор-, N,N-дихлор-бензолсульфамид и хлорноватистая кислота при действии на раствор I-антрахинонсульфокислоты не образует 1-хлорантрахинона, даже в присутствии соляной кислоты. Освещение кварцевой лампой раствора антрахинонсульфокислоты при хлорировании значительно повышало скорость образования хлорпроизводного, что могло служить признаком радикального механизма реакции. Инициирование процесса вызывали также постепенные добавки растворов персульфата натрия, азодинитрила изомасляной кислоты и гидразида бензолсульфокислоты. В качестве инициаторов оказалось возможным использовать амиды кислот (сульфаминовую кислоту, мочевину, биурет, гуанидин, дициандиамид) и соли аммония, образующие нестойкие при 95—100° N-хлорзамещенные, термический распад которых вызывал начало цепной реакции, вероятно по уравнению

$$RSO_3^- + \dot{C}l \rightarrow RCl + \dot{S}O_3^-;$$

$$\dot{S}O_3^- + Cl_2 \rightarrow \dot{C}l + SO_3Cl^-$$

с одновременным гидролизом аниона хлорсульфоновой кислоты.

Инициирование реакции замещения сульфогрупп было показано на примерах получения 1-, 2-хлор-, 1,5-, 1,8-дихлор- и 1,5- и 1,8-нитрохлорпроизводных антрахинона.

Получение 1-хлорантрихинона из калиевой и натриевой солей 1-антрахинонсульфокислоты опробовано на полузаводской установке. Выход готового продукта 95—97% от теоретического. Расход хлора 1,5—2,0 мол., хлористого аммония 0,1 мол. Продолжительность реакции 1,5 часа. Известный в настоящее время промышленный метод с применением шестикратного избытка хлората натрия требует для завершения процесса 24—30 часов.

При нитровании разбавленной азотной кислотой нитрующим агентом по А. И. Титову является радикал $NO_2$, а азотная кислота служит для его регенерации. В соответствии с этим можно было рассчитывать на замещение сульфогрупп, связанных с молекулой антрахинона, действием водной азотной кислоты. Нагреванием солей соответствующих сульфокислот антрахинона с 5—10%-ной $HNO_3$ в течение 5 часов при 240—250°, после отделения от растворимых в воде продуктов, получены практически чистые 1-нитроантрахинон с выходом 85%, 2-нитроантрахинон с выходом 45% и 1,5-динитроантрахинон с выходом 69%. Реакция может служить препаративным методом приготовления труднодоступных до настоящего времени индивидуальных нитропроизводных антрахинона. С 1%-ной азотной кислотой в тех же условиях образуются соответствующие оксипроизводные, а при действии на 1-антрахинонсульфокислоту азотной кислоты уд. веса 1,4 получена смесь изомерных динитропроизводных антрахинона.

# О НОВЫХ АГЕНТАХ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НИТРОГРУППЫ В АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЯХ НА ХЛОР

**А. А. Пономаренко**

*(Львовский торгово-экономический институт)*

Значительное количество хлорпроизводных ароматических соединений не может быть получено прямым хлорированием исходных веществ. В таком случае используется реакция Зандмейера или реакция прямого замещения нитрогруппы хлором.

В последнее время малоизученная реакция прямого замещения нитрогруппы хлором приобрела техническое значение, в связи с чем и было предпринято настоящее исследование.

Разными авторами нитрогруппа на хлор замещалась с помощью элементарного хлора и некоторых хлорсодержащих соединений серы, фосфора, азота и водорода, т. е. соединений элементов VII, VI, V, I групп периодической системы, а именно: $HCl$, $NH_4Cl$, $PCl_5$, $POCl_3$, $SOCl_2$, $SO_2Cl_2$, $Cl_2$, чаще всего для проведения реакции использовался $PCl_5$.

Нами было высказано предположение, что нитрогруппу в ароматических нитросоединениях на хлор можно заместить также при помощи других, в особенности несолеобразных, хлорсодержащих соединений многих элементов VII, VI, V, IV и III групп периодической системы. С этой целью изучалось взаимодействие различных ароматических нитросоединений с $CCl_4$, $C_2Cl_6$, $C_6H_5CCl_3$, $CCl_3$-$NO_2$, $SiCl_4$, $GeCl_4$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $NOCl$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, $SCl_2$, $SeCl_4$, $JCl_3$ и некоторыми другими хлорсодержащими соединениями. Реакция проводилась в запаянных трубках при температуре выше 180°.

Найдено, что при действии на ароматические нитросоединения приведенных выше и некоторых других хлорсоединений протекает реакция прямого замещения нитрогруппы на хлор. В результате из моно-, ди-, тринитробензолов, хлорнитробензолов, моно- и динитронафталинов, динитродифенилов, мононитрофталевых ангидридов и других нитросоединений получены

соответствующие хлорпроизводные. Выход хлорпроизводных в отдельных случаях достигал 99%.

Среди исследованных соединений наиболее перспективными агентами прямого замещения нитрогруппы хлором являются $CCl_4$, $C_2Cl_6$, $C_6H_5CCl_3$, $SiCl_4$. Эти соединения имеют существенные преимущества перед $PCl_5$.

При изучении механизма реакции $CCl_4$, $C_2Cl_6$, $SiCl_4$, $TiCl_4$ и некоторых других хлорсодержащих соединений с ароматическими нитросоединениями установлено, что здесь имеет место цепной процесс.

Характерным для изученных реакций является получение хлорсоединений из нитросоединений, а также общая схема превращения нитрогруппы: $ArNO_2 \rightarrow NO_2 \rightarrow NO \rightarrow NOCl$.

---

# О ЗАМЕЩЕНИИ ГАЛОГЕНА В НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ

**Б. И. Степанов**

*(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)*

Изучение открытой Д. Дельфсом способности хлорсодержащих оксиазокрасителей, у которых хлор находится в *о*- или пери-, а оксигруппа в *о'*-положении к азогруппе, в присутствии солей меди в очень мягких условиях (при 80—100°) обменивать атом хлора на O-, N- и S-содержащие заместители позволило простым методом синтезировать ряд простых эфиров *о*-аминофенола, 2-аминофенол-4-сульфокислоты, 3-амино-4-окситолуола, 2,6-диоксианилина, 3,3'-диоксибензидина, 1,2- и 1,8-аминонафтолов, 2,3-аминооксиантрахинона и некоторых других с различными алкильными (до $C_{18}$) и арильными остатками в эфирной группе. Указанные вещества были использованы в качестве диазосоставляющих при получении большого числа азокрасителей, что позволило провести систематическое изучение зависимости между строением красителей и прочностью окрасок к различным внешним воздействиям.

Детальное изучение реакции замещения галогена в азосоединениях упомянутого выше типа привело к выводу, что процесс протекает через стадию образования комплексных соеди-

Cl N=N Cu O O Cl N=N

I

Cl N=N Cu O O N=N Cl

II

нений, содержащих 1 атом меди на 2 молекулы красителя. Такие комплексы могут иметь строение I или II, соответственно с 5- или 6-членным циклом. Можно предполагать, что пространственное сближение с центральным атомом в комплексах I типа (с 5-членным циклом) ослабляет связь хлора с углеродом ароматического кольца, что, возможно, и является причиной повышенной подвижности хлора.

Подобное пространственное сближение невозможно в случае образования комплекса II типа (с 6-членным циклом) и если наше предположение правильно, то можно ожидать, что из двух изомерных азометиновых красителей III и IV только III, образующий комплексы с 5-членным циклом, будет легко обменивать хлор в присутствии солей меди. Это и было доказано экспериментально.

III IV V

В пользу предположения о значении пространственной близости хлора к центральному атому металла в комплексе говорит также обнаруженная нами значительно большая скорость замещения обоих атомов хлора в красителях типа V по сравнению с единственным атомом хлора в монохлорзамещенных красителях: в данном случае атом хлора находится в благоприятном положении по отношению к атому металла при любом повороте ароматического кольца вокруг простой связи.

Поскольку в комплексообразовании наряду с кислородом оксигруппы могут участвовать и другие атомы (например, кислород алкоксигруппы или азот аминогруппы), можно было ожидать, что в *о*- и пери-хлор-*о'*-алкокси —, а также в *о*- и пери-хлор-*о'*-аминоазокрасителях атом хлора также будет отличаться повышенной подвижностью. Эксперимент подтвердил и это предположение.

Полученные результаты позволяют предвидеть возможность замещения в мягких условиях галогена и в некоторых других соединениях ароматического характера.

# К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Б. А. Порай-Кошиц

*(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)*

Диазокатионы являются двухосновными беспротонными кислотами; при этом скорость присоединения первого гидроксила к диазокатиону с образованием недиссоциированного диазогидрата невелика; она значительно меньше, чем скорость реакции диазогидрата со вторым гидроксилом. Это приводит к тому, что в условиях неустановившегося равновесия в реакционной смеси, полученной прибавлением щелочи к соли диазония, диазогидрат содержится в исчезающе малых количествах, в основном соль представляет собой смесь диазокатиона с диазоанионом в различных соотношениях, зависящих от времени, протекшего с начала реакции.

Для некоторых отдельных диазосоединений, например для диазосульфаниловой кислоты, в определенных условиях скорость реакции присоединения первого гидроксила настолько отличается от скорости реакции диазогидрата со вторым гидроксилом, что удается выделить осадок, содержащий наряду с натриевой солью диазосоединений непрореагировавшую между собой смесь соли диазония со щелочью. Этот осадок, поскольку в нем содержится диазокатион, частично способен к реакции азосочетания, что дало основание Ганчу считать его «син-солью» и тем подтвердить теорию пространственной изомерии диазосоединений. Однако, как показали наши опыты, сочетание его происходит только частично. Основная же масса представляет собой натриевую соль диазосоединения, неспособную к реакции азосочетания.

Диазоанионы ведут себя как двухкислотные основания. В отличие от рекации, разобранной выше, первая стадия нейтрализации проходит быстрее второй. Это связано с тем, что образующийся при присоединении протона к диазоаниону нитрозамин таутомерно перегруппировывается в диазогидрат и лишь вслед за этим происходит реакция со вторым протоном. В условиях неустановившегося равновесия в реакционной массе, таким образом, преобладает нитрозаминная форма диазосоединения,

постепенно превращающаяся в смесь диазоаниона с диазокатионом.

Условия установившегося равновесия приводят к совместному существованию диазокатионов и диазоанинов в соотношениях, зависящих от строения диазосоединений и от кислотности или щелочности среды. Переход от одного иона к другому является редким случаем гидролиза, в результате которого образуется не недиссоциированное вещество, но ионы. Недиссоциированные соединения — таутомерные диазогидрат и нитрозамин — являются промежуточными стадиями в реакции гидролиза. В реакционной смеси они присутствуют в ничтожно малых количествах.

Чисто химическое исследование водных растворов диазосоединений с целью установления количественного состава растворов не может дать точных результатов, так как проведение какой-либо реакции неизбежно сдвигает установившееся равновесие: даже проведение такой быстроидущей реакции, как азосочетание, искажает действительные соотношения диазокатиона и диазоаниона. Однако разработанные нами методы дали возможность в некоторых случаях приблизительно вычислять константу равновесия между диазокатионом и диазоанионом, а также константы кислотности и основности их.

Широкие перспективы открывает анализ водных растворов диазосоединений в ультрафиолетовом свете. Кислые растворы диазосоединений, способные к количественному и моментальному азосочетанию и, следовательно, содержащие только диазокатион, имеют характерную полосу поглощения с максимальным поглощением приблизительно при 260 *ммк*. Щелочные растворы обладают несколько более широкой полосой поглощения, максимум которой расположен приблизительно при 330 *ммк*. Щелочные и кислые растворы диазосоединений подчиняются закону Ламберта — Бера.

Растворы диазосоединений, имеющие нейтральный характер, сохраняют два максимума поглощения, характерные для диазокатионов и диазоанионов. Никакого максимума поглощения, принадлежащего какому-либо новому соединению, в спектрограмме не наблюдается. Количественные измерения показывают, что суммарное содержание диазокатиона и диазоаниона в растворах близко к 100% диазосоединения. Таким образом, спектральный метод дает объективные и точные данные о количествах диазокатиона и диазоаниона в растворах. Это дает возможность точно рассчитать константу равновесия между диазокатионами и диазоанионами для диазосоединения из *n*-нитроанилина, сульфаниловой кислоты и некоторых других аминов. Этот метод позволяет также изучить кинетику взаимных превращений различных форм диазосоединений.

# ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ С АНИОНАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

**В. В. Козлов, Б. И. Белов**

*(Московский институт народного хозяйства им. Г. В. Плеханова)*

О возможности диазотирования аминов в среде органических кислот и о свойствах диазосоединений с анионами этих кислот в литературе имеются лишь отрывочные сведения.

Саундерс указывает, что диазотирование с органическими кислотами протекает медленно и, например, в случае применения уксусной кислоты для диазотирования анилина необходим значительный ее избыток.

Наиболее часто рекомендуют применять ледяную уксусную кислоту в качестве растворителя аминов с обязательным участием в реакции диазотирования соляной кислоты.

Имеются указания, что некоторые *о*-амино-азосоединения гладко диазотируются сухим нитритом в ледяной уксусной кислоте. Одним из нас были гладко продиазотированы в уксусной кислоте нитритом изомерные нитронафтиламины. Распространенный прием обработки минеральнокислых солей диазосоединений солями органических кислот (чаще всего уксуснокислым натрием) не гарантирует однозначного образования в растворе диазосоединения с анионом органической кислоты.

Нами установлено, что диазотирование многих аминов протекает в среде органических кислот совершенно без участия минеральной кислоты при действии сухого нитрита. Так, было проведено успешное диазотирование многих аминов в среде уксусной, пропионовой, масляной, щавелевой и других кислот. Диазотирование можно проводить как непосредственным внесением сухого нитрита в раствор амина в органической кислоте, так и раствором, полученным предварительным смешением при низкой температуре сухого нитрита с концентрированной органической кислотой. Диазотирование протекает как под воздействием на соль амина азотистой кислоты, так и непосредственно нитрозилацила.

Изучена кинетика диазотирования ряда аминов в среде многих органических кислот. Установлено, что скорость диазотирования зависит от химической природы аминов, аниона кислот и концетрации последних.

В условиях концентрированных органических кислот, подавляющих гидролиз солей амина, и наличия энергичного диазотирующего агента — нитрозилкатиона, наиболее гладко и полно диазотируются слабо-основные амины (амино-антрахиноны, нитро нафтиламины, о-амино нафтолы, амино сульфокислоты и др.) и трудно диазотируемые амины (1,4-диамино антрахинон, 2,4-дихлоранилин и др.). Наличие в амине нуклеофильных заместителей осложняет реакцию образованием диазоаминосоединений. Это наблюдается для сильно основных аминов (например, анилина) и для аминов, склонных к образованию диазоаминосоединений (например, *n*-нитроанилина). Некоторые диазосоединения с анионами органических кислот были выделены в твердом виде, а также в форме двойных солей с сулемой.

Диазосоединения с анионами органических кислот удобно использовать для реакции замены диазогруппы на ацилоксигруппу, с образованием сложных эфиров ароматических оксисоединений. Такие превращения протекают при кипячении раствора диазосоединения или твердого диазосоединения в среде органической кислоты или ее ангидрида.

Превращение диазосоединений с анионами органических кислот в соответствующие ацилоксисоединения проходит более однозначно и с лучшими выходами, чем применяемое обычно для этих целей разложение борофторидов диазония (или других диазосоединений) в среде органических кислот. Разложение твердых диазосоединений с анионами органических кислот с количественным образованием ацилоксисоединений удобно осуществлять нагреванием их в среде кипящего диоксана. Опыты разложения твердых уксуснокислых солей диазосоединений из аминоантрахинонов в среде диоксана, ацетона, уксусного ангидрида, бензола, циглогексана, тетралина также приводят к образованию ацетоксисоединений. Таким образом, не подтверждаются указания Уотерса о гомолитическом характере разложения диазоацетатов в неполярных растворителях.

---

# ОБ АЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,4-ДИНИТРОФЕНОЛА

**Г. Г. Якобсон**

*(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)*

Известно, что галоидалкилы легко вступают в реакцию с щелочными солями карбоновых кислот с образованием сложных эфиров. Ароматические галоидопроизводные обычно в эту реакцию не вступают.

При попытке получения ацетильного производного 2,4-динитрофенола нагреванием 2,4-динитрохлорбензола с ацетатом калия (в нитробензоле при 160—180°) нами получен с 85—95%-ным выходом уксусный ангидрид и 2,4-динитрофенолят калия. Оказалось, что таким же образом можно получать с 80—95%-ными выходами ангидриды и других карбоновых кислот. Реакция, вероятно, протекает через стадию образования ацильного производного 2,4-динитрофенола:

$$2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3Cl \xrightarrow[-KCl]{RCOOK} 2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3OCOR \xrightarrow{RCOOK} 2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3OK + (RCO)_2O$$

Это подтверждается тем, что при действии на ацетильное и бензольное производные 2,4-динитрофенола калиевой соли соответствующей кислоты получаются уксусный и бензойный ангидриды.

При действии на ацетильное производное 2,4-динитрофенола бензоатом калия (а также действием на бензольное производное ацетатом) получается равномолекулярная смесь уксусного и бензойного ангидридов, очевидно образующаяся в результате диспропорционирования смешанного уксуснобензойного ангидрида.

Нагреванием 2,4-динитрохлорбензола и калиевой соли карбоновой кислоты в кипящих спиртах получены сложные эфиры соответствующих спиртов. Последние, очевидно, получаются в результате взаимодействия первично образующихся сложных

эфиров 2,4-динитрофенола со спиртами. В то же время фенолы в этих условиях образуют 2,4-динитродифениловый эфир (и его производные).

Натриевые соли карбоновых кислот и соли щелочноземельных металлов с 2,4-динитрохлорбензолом не реагируют.

При нагревании ацетильного производного 2,4-динитрофенола с ароматическими аминами образуются ацетарилиды и 2,4-динитрофенол. Таким образом, получены ацетанилид и ацет-*п*-толуидид.

---

# СРАВНИТЕЛЬНОЕ АЦИЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

**В. И. Шведов, В. П. Литвинов, Я. Л. Гольдфарб**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Изучена сравнительная ацилируемость различных производных бензола и тиофена хлористым ацетилом в присутствии хлорного олова в хлорбензоле. Ацетилирование проводилось в постоянных для всех опытов соотношениях компонентов и условиях. Критерием оценки сравнительной ацилируемости служил выход кетона, определяемый путем его отгонки и оксиметрическим методом. В качестве катализатора было применено хлорное олово, в присутствии которого, в отличие от хлористого алюминия, ацилируются ароматические системы с повышенной реакционной способностью (в частности, тиофены).

Найдено, что *о*-нитроанизол, толуол, нафталин, 2-нитро-4-метокситолуол, изомерные броманизолы и ксилолы в присутствии хлорного олова в выбранных нами условиях кетонов не образуют; *м*-ксилол ацилируется лишь в отсутствие растворителя. В тех случаях, когда, как при ацилировании анизола, тиофена, его гомологов, 1,3-диметоксибензола, 2-тиенилметилсульфида и др., получался, примерно, равный выход кетона; для сравнения активности этих соединений применялся метод конкурирующих реакций. Показано, что введение одной метоксигруппы в бензольное ядро приближает последнее по активности к незамещенной молекуле тиофена. Вторая метоксигруппа в бензольном ядре настолько повышает его активность, что оно ацилируется значительно легче, чем тиофен.

Накопление метильных групп в ядре тиофена так же, как и в случае бензола, приводит к повышению нуклеофильности кольца и, следовательно, к облегчению электрофильной атаки, притом в степени, значительно большей, чем это можно было бы предположить. Так, несмотря на то, что в молекуле 2,5-диметилтиофена оба α-положения замещены, последний ацилируется значительно легче, чем незамещенный тиофен. Накопление ал-

кильных групп в молекуле тиофена приводит к перекрыванию влияния гетероатома индукционным эффектом алкильных групп.

Замещение одного α-водородного атома тиофена галлоидом приводит к заметному снижению способности к ацилированию гетероцикла. Дибромтиофены практически в присутствии хлорного олова не ацилируются.

# АЦИЛИРОВАНИЕ АРЕНСУЛЬФАМИДОВ

**С. И. Бурмистров**

*(Днепропетровский химико-технологический институт им. Ф. Э. Дзержинского)*

Эфиры муравьиной, щавелевой, трихлоруксусной и дихлоруксусной кислот довольно быстро реагируют с натриевыми солями аренсульфамидов; при этом получаются ацильные замещенные аренсульфамидов в виде натриевых солей. Совместно с Г. Е. Краковцевой изучены свойства и некоторые реакции N-формиларенсульфамидов. Последние представляют собой кристаллические вещества, водные растворы их показывают сильнокислую реакцию на конго, образуют устойчивые соли, в кислом растворе быстро гидролизуются на аренсульфамид и муравьиную кислоту. При нагревании выше температуры плавления они разлагаются с выделением HCN. Синтезирован ряд N-трихлорацетиларенсульфамидов, которые в водном растворе также показывают сильнокислую реакцию, образуют стабильные соли, но гидролизуются в сильнокислом растворе на аренсульфамид и трихлоруксусную кислоту.

Метиловые эфиры аренсульфонилоксаминовых кислот в растворах показывают сильнокислую реакцию, ведут себя как одноосновные кислоты, щелочные соли их достаточно устойчивы, но щелочью гидролизуются с образованием динатриевых солей аренсульфонилоксаминовых кислот. Эфиры легко подвергаются аминолизу с образованием аренсульфонилоксамидов; последние представляют одноосновные кислоты, количественно титруются щелочью и образуют малорастворимые в спирте и воде аммонийные соли.

По реакции 1 моля диметилоксалата с 2 молями натриевых солей аренсульфамидов в кипящем метаноле получены бис-аренсульфонилоксамиды в виде динатриевых солей, труднорастворимых в метаноле. Свободные бис-аренсульфонилоксамиды являются кристаллическими веществами с высокими температурами плавления, ведут себя как двухосновные кислоты и дают

комплексные соли с тяжелыми металлами, подобно щавелевой кислоте.

Синтезирован также ряд саликоил-аренсульфамидов, изучены их свойства и реакции.

Взаимодействием натриевых солей аренсульфамидов с эфирами хлормуравьиной кислоты получен ряд эфиров аренсульфонил-карбаминовых кислот. Последние являются кристаллическими веществами, количественно титруются щелочью как одноосновные кислоты и в щелочном растворе гидролизуются на аренсульфамид, спирт и углекислые соли.

Ряд полученных соединений испытывается в качестве гербицидов.

---

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГИДРОЛИЗА И АРИЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ АРИЛСУЛЬФОНАТОВ

**Р. В. Визгерт, Е. К. Сувчук, Я. П. Беркман**

*(Львовский политехнический институт)*

Проведено изучение скорости щелочного гидролиза фенильных эфиров бензолсульфокислоты с различными заместителями в фенольной и кислотной составляющей. Результаты опытов были сопоставлены с ранее полученными нами данными по гидролизу этилсульфонатов и ароматических сульфохлоридов. Установлено, что влияние заместителей в бензолсульфокислоте сказывается на гидролизе арилсульфонатов гораздо сильнее, чем на гидролизе алкилсульфонатов. Вследствие этого соотношение скоростей гидролиза арил- и алкилсульфонатов непостоянно. Оно изменяется в зависимости от природы и положения заместителей в ядре кислоты.

Различно также влияние положения заместителей в ядре кислоты на гидролиз алкильных и арильных эфиров. У фенилнитро-бензолсульфоната влияние нитрогрупп ослабляется в порядке: *п — м — о*, а у этилбензолсульфоната — в порядке *о — п — м*.

Одинаковые заместители в фенольной и кислотной составляющей арилсульфонатов оказывают однотипное влияние на скорость гидролиза, но в первом случае оно проявляется значительно сильнее. Это обстоятельство свидетельствует об особо существенной роли $p\pi$ сопряжения между электронами кислородного атома и бензольного кольца.

Указанные различия давали основание предполагать различный механизм гидролиза у алкил- и арилсульфонатов. Опыты гидролиза арилсульфонатов тяжелокислородной водой показали, что тяжелый кислород из воды переходит не в фенол, а в бензолсульфокислоту. Разрыв связи у арилсульфонатов происходит, следовательно, не между углеродом и кислородом (как у алкилсульфонатов), а между кислородом и серой.

При изучении влияния заместителей в феноле на скорость

гидролиза арилсульфонатов оказалось, что эфиры 2,4-динитрофенола гидролизуются не только в щелочной, но и в нейтральной среде. Можно было бы ожидать наличия этой аналогии и в других реакциях, например, в реакциях арилирования. С этой целью было исследовано взаимодействие динитрофенилбензолсульфонатов с алифатическими и ароматическими аминами, KCNS и KУ. Во всех случаях с хорошими выходами (особенно для ароматических аминов — 60—90%) получены алкилароматические амины (метил-2,4-динитроанилин, диметил-, этил-, диэтил-2,4-динитроанилин) и дифениламины (2,4-динитродифениламин, 2,4-динитрофенил-*п*-толуидин и *о*-толуидин, 2,4-динитрофенил-*п*-анизидин, 2,4-динитродиэтил-аминодифениламин и 2,4-динитродиметиламинодифениламин).

---

# ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА БЕНЗСУЛЬФАНИЛИДОВ

**Я. П. Беркман, Н. П. Лушина**

*(Львовский политехнический институт)*

Изучена кинетика кислотного гидролиза бензсульфанилидов с различными заместителями в ядре бензолсульфокислоты и ядре амина при 80 и 100°. Степень гидролиза определялась по разработанной нами методике, согласно которой гидролиз проводился в 50—60%-ном водно-спиртовом растворе серной кислоты, раствор усреднялся щелочью на 70%, выпаривался досуха для удаления спирта, сухой остаток растворялся в воде и амин определялся нитритным титрованием.

На основании полученных данных вычислены константа скорости кислотного гидролиза, энергия активации и предэкспоненциальный фактор.

Установлено, что:

а) влияние заместителей в ядре кислоты проявляется в значительно большей степени, чем в ядре амина;

б) электроотрицательные заместители в ядре кислоты замедляют гидролиз, а электроположительные ускоряют его. По влиянию на скорость гидролиза заместители в ядре кислоты могут быть расположены в следующий ряд: $CH_3O > CH_3 > H > Cl > NH_2 > NO_2$;

в) влияние заместителей в ядре амина проявляется в противоположном направлении: электроотрицательные ускоряют реакцию, электроположительные замедляют ее;

г) в ядре амина наблюдается своеобразная особенность: влияние заместителей в *о*-положении противоположно влиянию их на скорость гидролиза в *м*- и *п*-положении. Метильная и метоксильная группы в *о*-положении к аминогруппе ускоряют гидролиз, а в *п*-положении замедляют его. Нитрогруппа, наоборот, ускоряет в *п*-положении и резко замедляет в *о*-положении.

---

# ОБ ОРИЕНТАЦИИ ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ

**А. А. Спрысков**

*(Ивановский химико-технологический институт)*

Классические правила ориентации при реакциях замещения в бензольном ядре, установившиеся более полувека тому назад, до сих пор не претерпели существенных изменений. Однако если реакции замещения проводить в таких условиях, когда они протекают обратимо, тогда результат реакции замещения выходит за рамки классических правил ориентации в бензольном ядре. К таким обратимым реакциям относятся реакции сульфирования, галоидирования, алкилирования, нитрования. Однако реакция может проводиться в условиях, когда она практически необратима.

Так, сульфированием толуола при низких температурах можно получить по 45—50% орто- и пара-изомеров и около 4% мета-изомера, образующегося как примесь при орто-пара-направляющем влиянии метильной группы. Результаты опытов по сульфированию толуола, приведенные в таблице, показывают, что при повышении температуры до 100° орто-изомер гидролизуется и превращается в негидролизующийся в этих условиях пара-изомер, количество которого в смеси может достигать 80% и более.

Реакция сульфирования толуола становится практически обратимой при таких температурах, когда все три изомера гидролизуются с заметной скоростью. Так, при 137° в присутствии 31%-ной соляной кислоты и 4,5 моля воды орто-изомер гидролизовался в течение 25 часов на 10,6%, пара- на 4,7% и мета- на 0,2%. Следовательно, мета-изомер является наиболее устойчивым и реакция становится практически обратимой при температурах значительно выше 137°. Опыты по сульфированию толуола при 160 и 180° показали, что соотношение изомеров в смеси изменяется с течением времени, пока не установится равновесное состояние. Состояние, близкое к равновесию, достигается в течение около 30 часов при 162° и около 10—11 часов при 180°. Равновесная смесь состоит приблизительно из

**Сульфирование толуола**

| Температура, °C | Продолжительность, час. | Состав смеси толуол-сульфокислоты | | |
|---|---|---|---|---|
| | | орто-% | пара-% | мета-% |
| 0 | 3 | 46,7 | 48,4 | 4,9 |
| 100 | 4 | 16,6 | 80,0 | 3,4 |
| 162 | 4 | 7,8 | 68,2 | 24,0 |
| 162 | 12 | 4,0 | 60,4 | 35,6 |
| 163 | 25 | 4,2 | 47,8 | 48,0 |
| 163 | 50 | 3,3 | 42,7 | 54,0 |
| 161 | 70 | 7,1 | 39,8 | 53,1 |
| 181 | 4 | 8,6 | 53,2 | 38,2 |
| 181 | 8 | 8,1 | 50,8 | 41,1 |
| 181 | 8 | 8,1 | 50,8 | 41,1 |
| 181 | 11 | 7,2 | 40,5 | 52,3 |
| 181 | 16 | 5,8 | 40,0 | 54,2 |
| 181 | 27 | 4,3 | 43,2 | 52,5 |

54% *м*-толуолсульфокислоты, 40% пара-кислоты и 6% орто-кислоты.

*n*-Толуолсульфокислота в смеси определялась термическим анализом сульфохлоридов, мета-кислота — нитрованием смеси хлоридов с последующим омылением, восстановлением и бромированием.

Сульфирование хлорбензола (совместно с О. И. Качуриным) серной кислотой при 238° в течение 20 часов дает смесь хлорбензолсульфокислот, состоящую из 55% мета- и 45% пара-изомеров.

При нагревании любого изомера дихлорбензола с хлористым алюминием (совместно с Ю. Г. Ерькаловым) при 100—180° происходит изомеризация, протекающая через дехлорирование и рехлорирование и приводящая к равновесной смеси, в которой при 160° содержится 54% *м*-, 30% *n*- и 16% *о*-дихлорбензола.

Таким образом, результаты реакций сульфирования толуола и хлорбензола и изомеризации дихлорбензолов при повышенных температурах (100—220°) не укладываются в рамки классических правил ориентации в бензольном ядре. Правила ориентации сохраняют свое значение в условиях, когда реакции замещения протекают практически необратимо или если реакция далеко не достигает равновесного состояния. При реакциях замещения, протекающих в условиях обратимости, в присутствии ориентирующих заместителей 1 рода в ядре в ряде случаев наблюдается преобладающая мета-ориентация как результат накопления мета-изомера в реакционной смеси, содержание которого в состоянии, близком к равновесию, может быть весьма высоким или даже преобладающим.

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА МЕЖДУ ЗАМЕЩЕННЫМИ БЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ, БЕНЗАЛЬДЕГИДАМИ, НАФТОЛАМИ, НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯМИ И СПИРТАМИ

**И. П. Грагеров, М. П. Пономарчук, М. М. Алексанкин**

*(Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев)*

Исследован кислородный обмен ряда соединений с различными электронодонорными или электроноакцепторными заместителями в разных положениях молекулы.

Опыты проводились в гомогенных водно-спиртовых растворах.

Кинетика обмена для замещенных бензойных кислот была изучена как в присутствии минеральной кислоты, так и без добавок.

Установлено, что обмен катализируется минеральной кислотой и что мета-изомеры обмениваются быстрее орто- и пара-изомеров. Ясной и простой связи между величиной константы диссоциации кислоты и скоростью ее обмена, а также этой скоростью и типом заместителей не обнаруживается.

Из альдегидов были изучены *о*-хлорбензальдегид, *о*-, *м*- и *п*-нитробензальдегиды, *о*- и *п*-оксибензальдегиды, анисовый и изофталевый альдегиды, гелиотропин и диметиламинобензальдегид. Найдено, что в кислой среде все упомянутые вещества обмениваются уже при комнатной или несколько более высокой температуре. Для нитро- и хлорбензальдегидов скорость в этих условиях так велика, что кинетика изучаться не может, а для остальных веществ скорость обмена легко измерима. В нейтральной среде обмен значительно медленней, чем в кислой, и его скорость легко измерять при 20—40° для нитробензальдегидов и при 60—70° для других изученных веществ. При наличии в молекуле замещенного бензальдегида электронодонорных заместителей ($-OH$; $-OCH_3$; $-N(CH_3)_2$; $-O-CH_2-O-$) обмен в нейтральной и кислой среде протекает значительно медленней, чем при наличии электроноакцепторных заместите-

лей $(-NO_2; -C\langle^{H}_{O} -Cl)$. Эти факты показывают, что обмен альдегидов есть нуклеофильный процесс, которому способствует оттягивание электронов от карбонильной группы. Они согласуются с давно предложенным механизмом обратимой гидратации.

Обмен оксинафталинов (α- и β-нафтола, 1,7 и 2,6-диоксинафталина) в кислой среде идет с заметной скоростью уже при 100° (и в диоксисоединениях быстрее, чем в моноксисоединениях), а в нейтральной среде не обнаруживается даже при 150°. В щелочной среде обмена нет при 150° в α- и β-нафтолах, но он медленно происходит в обоих диоксинафталинах.

Был изучен также кислородный обмен нитрозосоединений. Оказалось, что нитрозобензол и нитрозодиметиланилин не обменивают своего кислорода в кислой, щелочной или нейтральной среде при $t°$ до 80—100°, когда уже происходит быстрое разложение. Оба исследованных оксинитрозосоединения быстро обмениваются при 100° в кислой среде, а α-нитрозо-β-нафтол также и в щелочной среде, но не обмениваются в отсутствие катализаторов. Можно полагать, что обмен этих веществ происходит в их таутомерной — хинон-оксимной форме.

Из спиртов для исследования были выбраны аллиловый и бензиловый спирты и трифенилкарбинол. Эти вещества не обмениваются с $H_2O^{18}$ в щелочной среде при 100°. В кислой среде обмена нет при 100° в аллиловом и бензиловом спирте, но он происходит уже при 20° в трифенилкарбиноле. Эти данные согласуются с предположением о протекании обмена через промежуточное образование карбониевых ионов.

---

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ ПОМОЩИ ДЕЙТЕРИЯ МЕХАНИЗМА ПЕРЕХОДА ВОДОРОДА В НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

**А. Ф. Рекашева, Э. П. Дарьева**

*(Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев)*

Исследовано диспропорционирование ксантгидрола и восстановление бензофенона натрием в этиловом, бутиловом и изоамиловом спиртах.

Найдено, что кинетический порядок дисмутации ксангидрола

$$O(C_6H_4)_2CHOD + O(C_6H_4)_2CHOD \xrightarrow{DCl}$$

$$O(C_6H_4)_2CH_2 + O(C_6H_4)_2C = O + D_2O \qquad (1)$$

изменяется с изменением концентрации катализирующей кислоты. При концентрациях соляной кислоты, соизмеримой с концентрацией ксантгидрола, скорость реакции подчиняется уравнению второго порядка относительно концентрации субстрата и пропорциональна концентрации кислоты. Хлористый натрий сильно ускоряет дисмутацию. При помощи дейтерия установлено, что образование ксантена идет путем непосредственного перехода водорода из связей С—Н карбинольной группы одной молекулы ксантгидрола к атомам углерода другой (см. схему 1). Кинетические и изотопные данные позволяют предложить следующую схему реакции:

$$O(C_6H_4)_2CHOD + DCl \rightleftarrows O(C_6H_4)_2CHOD_2^+ + Cl^- \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows O(C_6H_4)_2CHCl + D_2O. \qquad (2)$$

$$O(C_6H_4)_2CHCl + O(C_6H_4)CHOD \rightarrow \qquad O(C_6H_4)_2\overset{\delta+}{C}H + \overset{\delta-}{Cl} \;\;+\;\; H \;\; D\rightarrow \;\; O(C_6H_4)_2\overset{+}{C} - \overset{+}{O}$$

$$\rightarrow O(C_6H_4)_2CH_2 + O(C_6H_4)_2C = O + DCl \qquad (3)$$

Применение спиртов, дейтерированных в гидроксильной группе, позволило показать, что при восстановлении бензофенона натрием в спиртах имеют место два параллельных процесса: один, в котором восстановителем являются атомы натрия, ведет к внедрению водорода из гидроксильных групп спирта в карбинольные связи С—Н образующегося бензгидрола, и второй, в котором восстановителем служит алкоголят. Последний передает карбонильному атому углерода кетона водород из своих связей С—Н, по-видимому, по молекулярному механизму. Относительное значение каждого из процессов определяется природой спирта и температурой.

Совокупность данных, полученных в нашей лаборатории, свидетельствует о том, что непосредственный переход водорода от атомов углерода восстановителя к атомам углерода окислителя характерен для широкого круга органических окислительно-восстановительных реакций и при нерадикальных процессах может быть объяснен перемещением водорода внутри промежуточно образующихся комплексов из молекул окислителя и восстановителя без привлечения гипотезы о межмолекулярной миграции гидридного иона.

---

# ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА АНТРАНИЛОВОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПРИ ПОМОЩИ ИЗОТОПА КИСЛОРОДА $O^{18}$

**И. И. Кухтенко**

*(Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев)*

При помощи изотопного метода изучена перегруппировка *о*-нитротолуола в антраниловую кислоту и калиевой соли *о*-нитротолуол-4-сульфокислоты в сульфоантраниловую кислоту при нагревании исходных веществ с водной щелочью, меченной изотопом кислорода $O^{18}$, при 150—200° и 100° соответственно.

В карбоксильной группе полученных кислот один атом кислорода происходит из нитрогруппы, а второй из водной щелочи. Эти данные согласуются с механизмами реакции, принимающими образование в качестве промежуточного соединения антранила.

Найдено также, что антранил, при действии на него раствора $KO^{18}H$ дает антраниловую кислоту, содержащую, как и кислота, полученная перегруппировкой *о*-нитротолуола, один атом кислорода из среды, а второй — из исходного легкого антранила. Эти данные согласуются с предположением о промежуточном образовании антранила при антраниловой перегруппировке.

Исследовано превращение *о*-нитробензальдегида, меченного $O^{18}$, в антранил и антраниловую кислоту при восстановлении альдегида оловом в среде ледяной уксусной кислоты и дальнейшем действии на продукты реакции соды или щелочи соответственно. При этом найдено, что продукты реакции не содержат $O^{18}$.

На основании полученных данных предложен следующий механизм реакции восстановления *о*-нитробензальдегида в антранил. *о*-Нитробензальдегид восстанавливается вначале в *о*-гидроксиламинобензальдегид, который затем конденсируется внутримолекулярно с образованием соответствующего

гидрата нитронного типа. В результате дегидратации последнего образуется антранил, в котором сохраняется кислород, связанный с азотом.

С целью решения вопроса о строении антранила был изучен его кислородный и водородный обмен. Отсутствие такового при 100° свидетельствует против амидной формулы Фридлендера и Хенрикеса и согласуется с ангидридной формулой Бамбергера, нитронной — Мишера и хиноидной — Ауверса.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ АМИНОВ И АЗОСОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ ТЯЖЕЛОГО АЗОТА

**Б. А. Геллер**

*(Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев)*

Для выяснения путей отщепления аминогруппы при взаимодействии первичных аминосоединений между собой с образованием вторичных аминов были изучены реакции с использованием соединений, меченных тяжелым азотом:

$$1.\ C_6H_6N^{15}H_2 + C_{10}H_7NH_2\,(\alpha) \xrightarrow{HCl} C_6H_6N^{15}HC_{10}H_7 + NH_4Cl;$$

$$2.\ C_6H_5N^{15}H_2 + C_6H_4OHNH_2\,(1,4) \xrightarrow{HCl} C_6H_5N^{15}HC_6H_4OH + NH_4Cl;$$

$$3.\ C_{10}H_7N^{16}H_2 + C_6H_4OHNH_2\,(1,4) \xrightarrow{HCl} C_{10}H_7N^{1/_3\,15}HC_6H_4OH + N^{2/_3\,15}H_4Cl;$$

$$4.\ C_6H_6N^{15}H_2 + HC_4H_9NH_2 \xrightarrow{HCl} C_6H_6N^{15}HC_4H_9 + NH_4Cl;$$

$$5.\ C_6H_6CON^{15}H^2 + C_6H_5NH_2 \xrightarrow{HCl} C_6H_6CONHC_6H_6 + N^{15}H_4Cl;$$

$$6.\ C_6H_5CON^{15}H_2 + C_{10}H_7NH_2\,(\alpha) \xrightarrow{HCl} C_6H_5CONHC_{10}H_7 + N^{16}H_4Cl;$$

$$7.\ C_6H_6CON^{15}H_2 + C_6H_4OHNH_2\,(1,4) \xrightarrow{HCl} C_6H_6CONHC_6H_4OH + N^{15}H_4Cl.$$

Смесь амина (или амида) с хлористоводородной солью второго амина нагревалась в запаянной ампуле при разных температурах (180—240°). Из реакционной смеси водой извлекался хлористый аммоний, а вторичный амин выделялся и очищался. Изотопный состав азота продуктов реакции определялся в масс-спектрометре.

В уравнениях 1—7 показано найденное распределение $N^{15}$. В реакциях 1, 5—7 аминогруппа отщепляется у менее основного аминосоединения. Механизм этих реакций может заключаться в нуклеофильном присоединении радикала слабого амина к азоту более сильного основания по схеме

$$\begin{matrix} & H & \\ R- & N & -H \\ & \vdots & \\ R'- & NH_2 & \end{matrix} \xrightarrow{-NH_3} \begin{matrix} R-NH \\ | \\ R' \end{matrix}$$

Однако основность амина не всегда играет решающую роль. В реакциях 2, 3 и 4 аминогруппа отщепляется полностью или частично от более сильного основания. Мы предполагаем, что в реакции 2 идет преимущественно (а в реакции 3 — частично) предварительный гидролиз *n*-аминофенола, ведущий к отщеплению легкой аминогруппы. Кинетические опыты указывают на протекание реакции одновременно по двум путям. Одним из них, очевидно, является двухступенчатый процесс, состоящий из гидролиза *n*-аминофенола и последующего араминирования образующегося гидрохинона α-нафтиламином. Другим является нуклеофильное присоединение описанного выше типа. В реакции 4 аминогруппа отщепляется от обоих компонентов реакции и, главным образом, от н. бутиламина. Следовательно, здесь имеет решающее значение бóльшая реакционная способность алифатической аминогруппы.

Исследован механизм взаимодействия *n*-фенилендиамина с нитрозонафтсультамом. Оказалось, что отщепляется в виде аммиака окисленная форма азота — нитрозогруппа, а не амино-группа. Предполагается, что механизм реакции включает предварительный гидролиз нитрозогруппы.

Исследовано взаимодействие между 2′-окси-бензолазо-1′-нафталин-4-сульфокислотой (I) с хлористым *n*-нитробензолдиазонием (II). В одном случае реакция велась с $N^{15}$ — (I), в другом с $N^{15}$ — (II). Распределение $N^{15}$ в продуктах реакции — 4-нитро-2′-оксибензолазо-1′-нафталина и *n*-сульфобензолдиазонии показывает, что диазосоединения переходят вместе со своими атомами азота. Это согласуется с механизмом электрофильного замещения, общепринятого сейчас для реакции азосочетания. Предполагается поэтому, что диазообмен, как и обычное азосочетание, проходит через промежуточный комплекс хиноидного строения.

С целью выяснения источника элементарного азота, выделяющегося при восстановлении фенилгидразином органических соединений, содержащих азот, изучено восстановление азобензола фенилгидразином, содержавшим $N^{15}$ в α-азоте. Изотопный состав азота в продуктах реакции — гидразобензоле и элементарном азоте — показывает, что последний происходит только из фенилгидразина. Гидразобензол не содержит избытка $N^{15}$. Реакция выражается схемой

$$\underset{1}{C_6H_5N} = \underset{2}{NC_6H_5} + \underset{3}{C_6H_5N^{15}H} - \underset{4}{NH_2} \rightarrow \underset{1}{C_6H_5NH} - \underset{2}{NHC_6H_5} + \underset{3\ 4}{N^{15}N} + C_6H_6.$$

В работе принимали участие Р. Ю. Шейнфайн, Л. С. Самосват и студенты Л. М. Хренова, Т. Шелехова, М. С. Айнштейн, Ю. М. Богашова и Р. Беркова.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДЕЙТЕРИЙОБМЕНА ПОДВИЖНОСТИ ВОДОРОДНЫХ АТОМОВ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ С АКТИВНЫМИ МЕТИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

**Т. А. Абрамович, И. П. Грагеров, В. В. Перекалин**

*(Ленинградский гос. педагогический институт им. А. И. Герцена)*

Способность соединений с подвижными атомами водорода в метильных группах к реакциям с электрофильными реагентами (диазосоединениями, альдегидами, соединениями с активными двойными связями, например, нитроолефинами) обычно отождествлялась с подвижностью водородов метильных групп. Однако количественные данные, касающиеся сравнительной подвижности водородных атомов, до сих пор отсутствовали. Нами исследованы скорости дейтерийобмена метильных компонентов: мезометил-акридина, 5-нитро-метилбензимидазола, оснований и иодметилатов хинальдина, α-пиколина, метилбензимидазола, метилбензоксазола и метилбензтиазола.

Показано, что обмен протекает в реакционном комплексе типа:

Ряд, составленный в соответствии со скоростями дейтерийобмена, прямо зависящий от кислотности, не совпал с рядом, основанным на способности соединений с активными метильными группами к реакциям с электрофильными реагентами.

Успех реакции активных метильных и метиленовых компо-

нентов с электрофильными реагентами определяется величиной электронной плотности углеродного атома метильной и метиленовой группы, а не подвижностью их водородных атомов. Некоторые вещества, обладающие высокой кислотностью, а следовательно, и большой подвижностью водородных атомов, остаются инертными к электрофильным реагентам.

---

# СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИЗ КОМПОНЕНТОВ ХИНОЛИНОВОГО И АКРИДИНОВОГО РЯДА. УГЛУБЛЕНИЕ ЦВЕТА ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ РАСТВОРОВ

**В. А. Измаильский, П. А. Солодков, Н. А. Китросский**

*(Московский педагогический институт им. В. П. Потемкина)*

Исследование спектров поглощения растворов электронодонорных *(AK)* и электронофильных *(BK)* компонентов с пиридиновым, хинолиновым, акридиновыми ядрами показало, что при определении концентрации наблюдается образование комплекса с появлением окраски и новой полосы поглощения в длинноволновой области. Было изучено взаимодействие ряда компонентов, например: 2[*n*-$Me_2N$-стирил]-хинолин ($AK_1$), 9-[*n*-$Me_2N$-стирил]-акридин ($AK_2$), 4-[*n*-$Me_2N$-стирил]-хинолин ($AK_3$) и 1-Et-2-стирил-хинолиний иодид ($BK_1$), 10-бензил-9-Me-акридиний хлорид ($BK_2$), 1-Et-4-$COOC_2H_5$-2-фенил-хинолиний иодид ($BK_3$) * (синтезирован Л. Д. Вишневским). Их максимумы лежат в области 338—402 *ммк*.

Полученные из них растворы комплексов (в EtOH), кроме № 1, 5 (в MeOH) при $c = 10^{-3}$ *м/л* имели $\lambda_{макс}$ и $\varepsilon_{макс}$ № 1 — ($AK_1 + BK_1$) 505 (ε 43 360); № 2 — ($AK_2 + BK_2$) 504 (ε 4975) *; № 3 — ($AK_3 + BK_1$) 530 (ε 30 800); № 4 — ($AK_2 + BK_1$) 615 (ε 19 215); № 5 — ($AK_2 + BK_2$) 610 (ε 18 680) *.

Область $\lambda_{макс}$ у комплексов типа ($AK + BK$) настолько близка к $\lambda_{макс}$ соответствующего красителя с сопряженным строением $B—K—A$, например, 2-[*n*-$Me_2N$-стирил]-1-Et-хинолиний иодида ($\lambda_{макс}$в воде 491 *ммк*, в MeOH 525 *ммк*), 10-Et-9-(*n*-$Me_2N$-стирил)-акридиний иодида (616 *ммк*), что возникает вопрос, не является ли $\lambda_{макс}$ растворов комплекса 1—4 следствием алкоголиза, например, $(Acr)X + C_2H_5OH \rightleftarrows Acr - OC_2H_5 + HX$ с последующим присоединением HX к $AK_1$ или $AK_2$. Следующие наблюдения опровергают это предположение.

* По опытам С. В. Дмитриенко.

а) Окраска фиолетово-красная (№ 1,2) или синяя (№ 3, 4) возникает сразу при смешении компонентов.

б) Окраска и новая полоса исчезают при разбавлении до $10^{-5}$ — $10^{-6}$ (в зависимости от строения) или добавлении к спирту нескольких капель воды.

в) Полоса комплекса, по наблюдениям Л. Д. Вишневского, появляется также в очищенном хлороформе.

г) Окрашенные комплексы образуются также с дифениламином, с *n*-ацетфенилендиамином.

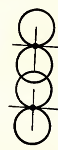
Новым подтверждением является наблюдение, что если окрашенный раствор разбавить спиртом почти до полного исчезновения окраски комплекса и затем охладить до —50 — — —110°, то фиолетово-красная или соответственно синяя окраска раствора комплекса снова появляется (фригохромия). На спектрофотометре СФ-2М была произведена запись кривых до охлаждения и после охлаждения в спирте с твердой $CO_2$. Кюветки от СФ-4 после охлаждения закреплялись в штативе для СФ-2М. Часть щели оказывалась при этом прикрытой оправой кюветки. Полученные величины имеют поэтому только относительное значение (см. таблицу, соотношение компонентов $1AK:1BK$, $c = 10^{-4}$ *м/л*).

| Комплекс | До охлаждения | | После охлаждения | | Возрастание $\varepsilon$, % |
|---|---|---|---|---|---|
| | $\lambda_{макс}$ | $\varepsilon_{макс}$ | $\lambda_{макс}$ | $\varepsilon_{макс}$ | |
| $(AK_3+BK_1)$ | 538 | 4900 | 540 | 8500 | 173 |
| $(AK_2+BK_2)$ | 618 | 10900 | 622 | 15100 | 138 |
| $(AK_2+BK_3)$ | 616 | 4400 | 616 | 15000 | 340 |
| | 440 | 15800 | 456 | 13100 | — |

Чем ниже температура, тем глубже окраска: зеленовато-желтый раствор при охлаждении до 50° зеленовато-синего, а при —100° (в жидком азоте с ацетоном) синего цвета. С другой стороны, интенсивная окраска раствора комплекса при $c = 10^{-3}$ после нагревания исчезает. Понижение температуры сдвигает равновесие $AK + BK \rightleftarrows$ (АКВК) в сторону комплекса. Эти наблюдения также не подтверждают объяснения переалкилированием.

На основании окраски и величины $\varepsilon_{макс}$ при более разбавленных растворах можно сделать вывод, что способность к комплексообразованию связана с протяженностью и площадью $\pi$-электронной системы и возрастает в порядке: производные

пиридина < — хинолина < акридина. Это может рассматриваться как подтверждение гипотезы, что комплексообразование осуществляется в результате слоистой ассоциации плоских молекул при помощи частичной электронной связи экзо-ρ-связи, действующей перпендикулярно плоскости молекул вдоль оси π-электронного облака (рис. 1) («комплексное сопряжение», «комплексная мезомерия»). Учитывая, что межатомные расстояния при слоистой ассоциации (рис. 2) (например ~3,2 Å)



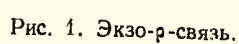


Рис. 1. Экзо-ρ-связь.

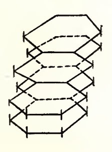


Рис. 2. Слоистая ассоциация (диантрацен).

отличаются от расстояния, вычисленного на основании полутолщины ароматической молекулы (3,70 Å), можно высказать предположение, что здесь имеется некоторое состояние связи (экзо-ρ-связь) за счет электронов ароматических систем, находящихся друг над другом.

При возбуждении комплекса светом $\lambda_{макс}$ определяется электронным смещением в компоненте $AK$, приобретающем при образовании комплекса частичный заряд ($\Delta+$).

# СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ 2-ФЕНИЛХИНОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ С *п*-ДИМЕТИЛАМИНО-ПРОИЗВОДНЫМИ ХИНОЛИНА И АКРИДИНА

**Л. Д. Вишневский**

*(Московский педагогический институт им. В. П. Потемкина)*

Вслед за изученными В. А. Измаильским с сотрудниками спектрами молекулярных комплексов хинолиниевых солей исследованы в качестве электрофильных компонентов 1-Et-2-фенилхинолиний иодид ($BK_1$) ($\lambda_{\text{макс.}}$ 322 — 324 *ммк*), 1-Et-4-$COOC_2H_5$-2-фенилхинолий иодид ($BK_2$) ($\lambda_{\text{макс.}}$ 338 — 342 *ммк*), оказавшиеся более сильными комплексообразователями.

В качестве электронодонорных компонентов были применены 2-(*n*-$Me_2$ N-стирил)-хинолин ($AK_1$), $\lambda_{\text{макс.}}$ 388,9,(*n*-$Me_2$-стирил)-акридин ($AK_2$) $\lambda_{\text{макс.}}$ 434 *ммк*.

Спектр комплекса $[AK_1 + BK_1]$ при молярном соотношении $1AK_1 : 1BK_1$, $c = 10^{-3}$ имеет $\lambda_{\text{макс.}}$ 506 *ммк* ($\varepsilon$ 34 470) (см. *3*, рис. 1). При разбавлении до $10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ $\varepsilon_{\text{макс.}}$ падает до 27 000 и 20 520. При $c = 2 \cdot 10^{-5}$ очень сильное падение $\varepsilon = 4050$, а при $1 \cdot 10^{-5}$ максимум комплекса (506 *ммк*) вообще исчезает (см. *4*, *5*, *6*, рис. 1). Равновесие $AK_1 + BK_1 \rightleftarrows [AK_1BK_1]$ может быть сдвинуто в сторону комплекса применением избытка одного из компонентов (см. *1*, *2*, рис. 1). Исчезновение полосы в растворе компонентов при разбавлении и кривая *7* (см. рис. 1) в хлороформе ($\lambda_{\text{макс.}}$ 524, $\varepsilon$ 56 366) показывают, что появление новой области поглощения (506 *ммк*) связано с образованием комплекса и не является следствием алкоголиза компонента $BK_1$ с последующим присоединением HJ к $AK_1$.

Для комплекса $[AK_2 + BK_1]$ наблюдается аналогичное явление исчезновения полосы комплекса при разбавлении. При $1AK_2 : 1BK_1$ и $c = 10^{-3}$ $\lambda_{\text{макс.}}$ 610 *ммк*, $\varepsilon$ 24 030. При разбавлении до $10^{-5}$ полоса еще имеется ($\varepsilon$ 4960) и исчезает только при $7 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$. И в этом случае при применении хлороформа вместо

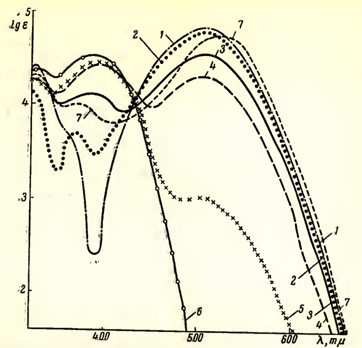



Рис. 1. Молекулярные комплексы 1-Et-2-фенилхинолиний иодида ($BK_1$) с 2-[n-$Me_2N$-стирил]-хинолином ($AK_1$) в спирте:

1 — $4AK_1:1BK_1$, $c = 10^{-5}$; 2 — $1AK_1:4BK_1$, $c = 10^{-5}$; 3 — $1AK_1:1BK_1$, $c = 10^{-5}$; 4 — $1AK_1:1BK_1$, $c = 5 \cdot 10^{-5}$; 5 — $1AK_1:1BK_1$, $c = 2 \cdot 10^{-5}$; 6 — $1AK_1:1BK_1$, $c = 10^{-5}$; 7 — $1AK_1:1BK_1$, $c = 10^{-5}$ в $CHCl_3$.

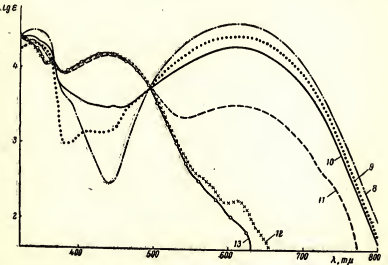



Рис. 2. Молекулярные комплексы 1-Et-4-$COOC_2H_5$-2-фенилхинолиний иодида ($BK_2$) с 9-[n-$Me_2N$-стирил]-акридином ($AK_2$) в спирте:

8 — $3AK_2:1BK_2$, $c = 10^{-5}$; 9 — $1AK_2:3BK_2$, $c = 10^{-5}$; 10 — $1AK_2:1BK_2$, $c = 10^{-5}$; 11 — $1AK_2:1BK_2$, $c = 10^{-5}$; 12 — $1AK_2:1BK_2$, $c = 7.5 \times 10^{-5}$; 13 — $1AK_2:1BK_2$, $c = 5 \cdot 10^{-5}$.

спирта $\varepsilon_{макс.}$ сильно повышается: при $c$-$10^{-3}$ $\lambda_{макс.}$ 610 *ммк*, $\varepsilon$ 28 640, так же как и при избытке одного из компонентов (при $1AK_2 : 3BK_2$ $\lambda_{макс.}$. 614 *ммк* $\varepsilon$ 34 760).

Для $[AK_1 + BK_2]$ максимум комплекса 506 *ммк*; он исчезает при $c$-$10^{-5}$. Максимальная величина $\lambda_{макс.}$ 59 950 наблюдалась для раствора $1AK_1 : 4BK_2$ при $c$-$10^{-3}$ (для $4AK_1 : 1BK_2$ $\varepsilon_{макс.}$ 56 600).

Для $[AK_2 + BK_2]$ (рис. 2) наблюдалась наибольшая устойчивость комплекса к разбавлению: даже при $c$-7, $5 \cdot 10^{-6}$ $(1AK_2 : 1BK_2)$ максимум полосы комплекса еще имеется, но он исчезает при $c$-$5 \cdot 10^{-6}$ (см. *12*, *13*, рис. 2).

Работа выполнена под руководством В. А. Измаильского.

19 Заказ № 1012

# СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ 9- [п-ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ]-АКРИДИНА С АКРИДИНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

**С. В. Дмитриенко**

*(Московский педагогический институт им. В. П. Потемкина)*

Проведено изучение спектров молекулярных комплексов из электронодонорных ($AK$) * и электронофильных ($BK$) * компонентов, содержащих акридиновые ядра. Компонент $AK$ имел строение 9-(*п*-диметиламиностирил)-акридин, а в качестве компонента $BK$ были применены: N-этил-9-метилакридиний иодид ($BK_1$), N-бензил-9-метилакридиний хлорид ($BK_2$) и N-этил-9-стирилакридиний иодид ($BK_3$). Мы имели целью проверку предположения, что молекулярные комплексы из компонентов, содержащих акридиновые ядра, будут более прочными, чем комплексы из компонентов, содержащих хинолиновые ядра. Это подтвердилось.

Результаты измерения спектров растворов в спирте ($AK + BK_1$) и ($AK + BK_2$) приведены в таблице.

При концентрации $10^{-3}$ молей раствор имеет синий цвет, совпадающий с цветом раствора красителя 10-Et-9-(*п*-$Me_2$-N-стирил)-акридиний иодида № 10 или HCl — соли компонента $AK$. Максимумы лежат весьма близко, при 610—616 *ммк* № 3, 4, 7, 8.

При разбавлении растворов до $10^{-4}$ молей окраска делается лишь зеленой вследствие сдвига равновесия $AK + BK_1 \rightleftarrows (AK + BK)$ в сторону диссоциации. Мы можем сдвинуть равновесие в сторону комплекса, применяя избыток компонента $AK$ или $BK_1$. Так, при $c = 10^{-4}$ и молярном соотношении $1AK : 5BK_1$ $\varepsilon_{макс}$. при 610 *ммк* возрастает до 22 900 (№ 4, табл.) Однако при $10^{-5}$ М, даже при пятикратном избытке компонента ВК, синяя окраска и полоса при 610 *ммк* исчезают, что объясняется полной диссоциацией комплекса. Поразительная близость $\lambda$макс комплекса $[AK+BK_1]$ к $\lambda$макс у сопряженной

* $A$ — электронодонорная группа $NMe_2$, $B$ — электронофильный имониевый хромофор $> C = N + 1$, $K$ — конъюгированная система.

| № раствора | Строение | Соотношение компонентов, мол. | Конц., *мол/л* | $\lambda_{макс}$, ммк | $\lambda_{макс}$ по отношен. к № 1 | $\varepsilon_{макс}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 9-(*n*-$Me_2N$-стирил)-акридин | AK | $10^{-3}$ | 434 | 0 | 12 500 |
| 2 | (10-Et-9-Me-акридиний) J | $BK_1$ | $10^{-3}$ | 358 | — | 16 630 |
| 3 | $(AK+BK)$ | $1AK:BK_1$ | $10^{-3}$ | 610 | +172 | 18 680 |
| 4 | $(AK+BK)$ в избытке $BK_1$ | $1AK:5BK_1$ | $10^{-4}$ | 610 | +172 | 22 860 |
| 5 | $(AK+BK)$ в избытке $BK_2$ | $1AK:5BK_1$ | $10^{-5}$ | 417 | −21 | 13 750 |
| 6 | $(AK+BK)$ вычислено | $1AK:1BK_1$ | $10^{-3}$ | 430 | — | 14 360 |
| 7 | 9-(*n*-$Me_2N$-стирил)-акридин в 0,01 н. HCl в EtOH | | $10^{-3}$ | 614<br>356 | +176<br>— | 29 810<br>20 940 |
| 8 | 10-Et-9-(*n*-$Me_2N$-стирил)-акридиний иодид | | $10^{-3}$ | 616<br>442 | +178 | |
| 9 | 10-бензил-9-Me-акридиний хлорид | $BK_2$ | $10^{-3}$ | 386<br>352 | —<br>— | 4 750<br>18 000 |
| 10 | $(AK+BK_2)$ | $1AK:1BK_2$ | $10^{-4}$ | 610<br>434 | +172<br>— | 8 180<br>11 500 |
| 11 | $(AK+BK_2)$ вычислено | $1AK:1BK_2$ | $10^{-4}$ | 420 | — | 12 780 |
| 12 | 10-Et-9-стирил-акридиний иодид | $BK_3$ | $10^{-3}$ | 385<br>358 | —<br>— | 8 820<br>15 000 |
| 13 | $(AK+BK_3)$ | $1AK:1BK_3$ | $10^{-3}$ | 610 | +176 | 20 330 |
| 14 | То же | $1AK:1BK_3$ | $10^{-4}$ | 610 | +176 | 5 550 |
| 15 | То же, вычислено | $1AK:1BK$ | $2{,}5\cdot10^{-4}$ | 430<br>360 | —<br>— | 23 530<br>24 600 |

Примечание. Me обозначает $CH_3$, Et = $C_2H_5$. Все растворы в этиловом спирте.

системы красителя ($B - K - A$), содержащей те же компоненты в наложенном положении, нуждается в теоретическом объяснении.

Аналогичные явления наблюдались для комплекса $[AK + BK_2]$ и для $[AK + BK_3]$ со стерильным $BK_3$ — компонентом. Образование комплекса наблюдалось при $c = 10^{-3}$ молей, но уже при $10^{-4}$ комплекс был сильно диссоциирован: $\lambda_{макс}$ от 20 330 упало до 5 550, а при $c = 10^{-4}$ и $10^{-6}$ полоса при 610 совершенно исчезла (№ 12—14, таблица).

Работа выполнена под руководством В. А. Измаильского.

# СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ β-4-НИТРО- И β-2,4-ДИНИТРОФЕНИЛЭТИЛАНИЛИНА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

**В. Е. Лиманов**

*(Московский педагогический институт им. В. П. Потемкина)*

Синтезирован ряд производных строения

I. $\underbrace{O_2N-C_6H_4-}_{BK}CH_2CH_2N\underbrace{R-C_6H_4-A}_{AK}$

и II. $\underbrace{O_2N-C_6H_3(NO_2)-}_{BK}CH_2CH_2N\underbrace{R-C_6H_4-A}_{AK}$ ,

где $A$ — электронодонорная группа в *n*- или *м*-месте, а $R = H$ или $CH_3$ (см. таблицу).

Исследование является продолжением работ В. А. Измаильского по изучению соединений с отделенными хромофорными системами электронодонорной ($AK$) и электронофильной ($BK$). Сопоставление спектров отражения в твердом состоянии и поглощения в спирте ясно показывает, что более глубокая окраска в твердом состоянии (см. табл.) является следствием экзомолекулярных взаимодействий хромофорных компонентов $AK$ и $BK$. Положение $A$ в *n*- дает значительно более батохромный сдвиг, чем в *м*-положении. Введение второй $NO_2$ дает более сильный эффект, чем введение второй донорной группы $A$. В случае $R = CH_3$ (I и II) наблюдается более сильное батохромное смещение, чем при введении $CH_3$ в ядро $AK$. Значительно более слабое взаимодействие систем $AK$ и $BK$ в растворах, но оно все же проявляется в батохромном смещении длинноволновой ветви кривой по сравнению с вычисленной и найденной для раствора суммы компонентов $AK$ и $BK$. Так,

| Формула | R- | A- | Цвет в кристаллическом состоянии | Цвет в порошке | Т. пл., °С | Спектр отражения, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | % R 500 ммк | (в порошке) 600 ммк |
| I | H | H | Желтый | Бледио-желтый | 69 | 71 | 85 |
| I | H | *п*-$CH_3$ | Желтый | Бледно-желтый | 79 | 68 | 81 |
| I | H | *п*-$OCH_3$ | Ораижево-красиый | Ораижевый | 91 | 27 | 73 |
| I | H | *п*-OH | Красиый | Ораижево-красиый | 137 | 17 | 55 |
| I | H | *п*-$NHCOCH_3$ | Ораижевый | Светло-коричневый | 164 | 23 | 70 |
| I | H | *п*-$NH_2$ | Темио-красиый | Коричиевый | 128 | 9,5 | 33 |
| I | H | *м*-$OCH_3$ | Желтый | Желтый | 85 | 56 | 70 |
| I | H | *м*-OH | Светло-коричиевый | Коричиевато-желтый | 189—190 | 20 | 56 |
| I | H | *м*-$NHCOCH_3$ | Светло-ораижевый | Светло-ораижевый | 136—137 | 24 | 70 |
| I | П | *м*-$NH_2$ | Желто-зелеиый | Желто-коричневый | 96 | 44 | 66 |
| I | $CH_3$ | H | Желтый | Бледио-желтый | 62 | 24 | 76 |
| II | H | H | Красиый | Оранжевый | 98,5 | 6 | 61 |
| II | H | *п*-$CH_3$ | Красиый | Светло-красиый | 82,5 | 3 | 46 |
| II | H | *п*-$OCH_3$ | Темио-красиый (вишиевый) | Красиый | 90,5 | 5 | 23 |
| II | H | *п*-$NHCOCH_3$ | Ораижево-красиый | Ораижевый | 125 | 14 | 54 |
| II | *п*-$CH_3$ | H | Красиый | Светло-красный | 132,5 | 5 | 44 |
| II | H | *м*-$NHCOCH_3$ | Светло-красный | Оранжевый | 165 | 7 | 70 |
| II | H | *м*-$OCH_3$ | Красиый | Ораижево-красиый | 87 | 6 | 62 |

кривые при $c = 10^{-2}$ (I, $A$ = H) и (I, $A$ = $OCH_3$) смещены батохромно по сравнению с кривой суммы компонентов ($n$-$O_2NC_6H_4CH_3$ + $CH_3NHC_6H_5$) и соответственно ($n$-$O_2NC_6H_4CH_3$ + $CH_3NHC_6H_4OCH_3$-$n$). Наличие факта междумолекулярного взаимодействия систем *АК* и *ВК* в растворе было доказано тем, что для раствора $n$-$O_2NC_6H_4(CH_2)_2NHC_6H_5$ с добавлением избытка компонента *ВК* (10ВК : 1АК, раствор

для сравнения 9 молей $BK = n\text{-}O_2NC_6H_4CH_3$) наблюдалось батохромное смещение кривой. Избыток системы $AK$ (+9 молей $CH_3NHC_6H_5$) почти никакого влияния на спектр не оказал. При очень большом избытке $AK$, например, для раствора $n\text{-}O_2NC_6H_4CH_3$ в $CH_3NHC_6H_5$, кривая еще больше батохромно смещается.

Работа выполнена под руководством В. А. Измаильского.

---

# СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ С ГАЛОГЕНОЗАМЕЩЕННЫМИ НАФТОЛАМИ И НАФТОХИНОНАМИ

**И. М. Бортовой, Л. И. Потехина**

*(Томский гос. университет им. В. В. Куйбышева)*

Нами получены комплексы некоторых аминов, галогеноаминов и аминокислот с галогенозамещенными нафтолами и нафтохинонами и изучены их свойства. Результаты представлены в таблице (см. стр. 296).

Получены и изучаются комплексы β-нафтохинона с *о*-аминобензойной кислотой, *п*-аминофенолом, *п*-фенилендиамином, бензидином, α- и β-нафтиламинами, а также α-нафтохинона с *о*-, *м*- и *п*-аминобензойными кислотами и некоторыми другими компонентами.

Указанные соединения испытывались на бактерицидность. Более активными по бактерицидному действию оказались следующие препараты: *п*-толуидин + 4-бромнафтол-1, α-нафтиламин + 4-бромнафтол-1, бензидин + 1-бромнафтол-2.

Выявлена специфичность в действии и сформулированы некоторые обобщения по зависимости бактерицидных свойств препаратов от состава и строения.

| Комплекс | Состав | Т. пл., °С | Цвет |
|---|---|---|---|
| *п*-Толуидин + 1-бромнафтол-2 | 1 : 1 | 89—90 | Белый |
| *п*-Толуидин + 4-бромнафтол-1 | 1 : 1 | 92—93 | Белый |
| α-Нафтиламин + 1-бромнафтол-2 | 1 : 1 | 70,5—61,5 | Белый |
| » + 6-бромнафтол-2 | 1 : 1 | 72—72,5 | Розовато-сиреневый |
| » + 4-бромнафтол-1 | 1 : 1 | 56—57,5 | С фиолетовым оттенком |
| β-Нафтиламин + 1-бромнафтол-2 | 1 : 1 | 106,5—107,5 | Белый |
| » + 6-бромнафтол-2 | 1 : 1 | 123—124 | Белый с розовым оттенком |
| » + 4-бромнафтол-1 | 1 : 1 | 92—93,5 | |
| Бензидин + 1-бромнафтол-2 | 1 : 2 | 146—147 | Белый |
| » + 6-бромнафтол-2 | 1 : 2 | 156—157 | Белый |
| » + 4-бромнафтол-1 | 1 : 1 | 92(стабл.) | Розовый |
| α-Нафтиламин + *п*-бромфенол | 1 ; 1 | 52—53,5 | Фиолетовый |
| β-Нафтиламин + *п*-бромфенол | 1 : 1 | 71—73 | Белый |
| Бензидин + *п*-бромфенол | 1 : 2 | 121—122 | Белый |
| Анилин + α-нафтохинон | 1 : 1 | 180—182 | Темно-бордовый |
| *п*-Толуидин + α-нафтохинон | 1 : 1 | 196—197 | Темно-малиновый |
| β-Нафтиламин + α-нафтохинон | 1 : 1 | 186—187 | Вишневый |
| *п*-Хлоранилин + β-нафтохинон | 1 : 1 | 260—264 | Темно-коричневый |
| *п*-Броманилин + β-нафтохинон | 1 : 1 | 262—264 | Темно-бордово-коричневый |
| *п*-Иоданилин + β-нафтохинон | 1 : 1 | 258—262 | Темно-коричневый |
| *м*-Аминобензойная кислота + β-нафтохинон | 2 : 1 | 260—261 | Темно-коричневый |
| *п*-Аминобензойная кислота + β-нафтохинон | 2 : 1 | 265—266 | Коричневый |

# СИНТЕЗ ОСНОВАНИЙ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ СЕМИЗВЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Л. К. Мушкало

*(Киевский гос. университет им. Т. Г. Шевченко)*

Показано, что свободные основания и галоидоводородные соли семизвенных гетероциклических систем строения (I) и (II), полученные нами ранее, обладают активной метильной группой в $\alpha$-положении к кольцевому атому азота семизвенного гетероцикла:

I — бензольное кольцо, сконденсированное с циклом: —Y—C$(CH_3)_2$—$CH_2$—C($CH_3$)=N—

II — $CH_2$—Y—C$(CH_3)_2$—$CH_2$—C($CH_3$)=N—$CH_2$ (цикл)

При использовании активности метильной группы в указанных выше основаниях и их солях получены новые типы цианиновых красителей, содержащих вместо углеводородных радикалов водородные атомы при кольцевых атомах азота. Из последних отнятием газоидоводородных кислот образуются соответ-

III — циклогексановое кольцо, сконденсированное с циклом: —Y—C$(CH_3)_2$—$CH_2$—C(CH=CH—R)=$\overset{+}{N}$H—

IV — $CH_2$—Y—C$(CH_3)_2$—$CH_2$—C(CH=CH—$C_6H_4$—$N(CH_3)_2$)=$\overset{+}{N}$H—$CH_2$ (цикл) $Cl^-$

Y = S, NH

R = —$C_6H_4$—$N(CH_3)_2$ ; —$C_6H_4$—OH ; 2-фурил ; 2-пирролил (NH)

ствующие основания цианиновых красителей. Так, при конденсации галоидоводородных солей, а также свободных оснований (I) и (II) с ароматическими и гетероциклическими альдегидами образуются стирилы и их аналоги (III) и (IV):

При действии аммиака на спиртовые растворы (III) и (IV) можно выделить свободные основания стирилов и их аналогов, которые имеют максимумы поглощения, смещенные на 120 *ммк* в коротковолновую область по сравнению с их солями.

При конденсации галоидоводородных солей оснований (I) и (II) с ортомуравьиным эфиром в среде уксусного ангидрида образуются соответствующие триметинцианины (V) и (VI), содержащие водородные атомы при обоих атомах азота семизвенных гетероциклов:

$$\text{C}_6\text{H}_4\!<\!\begin{matrix}\text{Y}-\text{C(CH}_3)_2\\ \overset{+}{\text{N}}\text{H}=\text{C}\end{matrix}\!>\!\text{CH}_2\quad -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}\!<\!\begin{matrix}\text{(CH}_3)_2\text{C}-\text{Y}\\ \text{H}_2\text{C} \\ \text{NH}\end{matrix}\!>\!\text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{Cl}^-$$

V

$$\begin{matrix}\text{CH}_2-\text{S}-\text{C(CH}_3)_2\\ |\qquad\qquad \text{>CH}_2\\ \text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}\text{H}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2\end{matrix}\quad \begin{matrix}\text{(CH}_3)_2\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2\\ \text{H}_2\text{C<}\end{matrix}\quad \text{Cl}^-$$

VI

Такого типа красители с водородными атомами при кольцевых атомах азота получены нами впервые. Они легко обесцвечиваются аммиаком с образованием желтых оснований триметинцианинов. С кислотами они дают красители. При этом максимум поглощения смещается в длинноволновую область, примерно, на 130 *ммк*. Эти основания можно также метилировать.

Красители (V) и (VI) обладают сольватохромными свойствами, т. е. меняют окраску в некоторых растворителях. При этом установлено, что изменение окраски их в растворах зависит не от полярности растворителя, а от способности его к образованию водородной связи в качестве акцепторов с ионом красителя. В растворах, образующих водородную связь с такого типа красителями, происходит гипсохромный сдвиг на 50 *ммк*. Так, например, краситель V (V=S) имеет максимум поглощения в хлороформе при 550 *ммк*, в спирте и ацетоне — при 500 *ммк*.

Из галоидоводородных солей оснований (I) и (II) и соответствующих ацетанилидовинильных производных четвертичных солей азотистых гетероциклов легко получаются несиммет-

ричные триметинцианины (VII). Свободные основания (I) и (II) при сплавлении с ацетанилидометиновыми производными роданинов образуют мероцианины (VIII) и (IX):

— Y — C $(CH_3)_2$
$\overset{+}{}$ $CH_3$
— NH = C — CH = CH — CH = C(Z)($NR_1$)
$Cl^-$

VII

— Y — C $(CH_3)_2$
$CH_2$
— NH — C = CH — CH = C — S
O = C, = S
$NR_1$

VIII

$CH_2$ — Y — C $(CH_3)_2$
$CH_2$
$CH_2$—NH—C = CH — CH = C — S
O = C, = S
$NR_1$

IX

где Y — S, NH; Z — S,—CH = CH—; $R_1$—$CH_3$, $C_2H_5$, $C_6H_5$

Путем метилирования (VIII и (IX) и последующей конденсации полученных метилмеркаптопроизводных мероцианинов с четвертичными солями азотистых гетероциклов, содержащих активную метильную группу, образуются соответствующие роданины (X) и (XI):

— Y — C $(CH_3)_2$
$>CH_2$
— NH — C = CH — CH = C — S
O = C, = CH — C(Z)(+)
$NR_1$ $J^-$ $NR_1$

X

$CH_2 - Y - C(CH_3)_2$

$>CH_2$

$CH_2 - NH - C = CH - CH = C - S$ Z

$O =$ $= CH -$ +

$NR_1$ $J^-$ $NR_1$

XI

Исследованы некоторые оптические свойства полученных красителей.

---

# НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ТРЕТИЧНЫЕ СПИРТЫ ЖИРНОГО И ПОЛИМЕТИЛЕНОВОГО РЯДА КАК ГАЛОХРОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И КРАСИТЕЛИ

**Б. Н. Дашкевич, Ю. Ю. Цмур**

*(Ужгородский гос. университет)*

Ранее было установлено, что при замене в трифенилкарбиноле одного или двух бензольных ядер на непредельные радикалы жирного и полиметиленового ряда получаются аналогичные трифенилкарбинолы, подобно ему обладающие свойством галохромии, третичные спирты, а при наличии полярных групп в бензольных ядрах — красители со свойствами трифенилметановых. Указанные радикалы могут быть связаны с центральным углеродным атомом третичного спирта двойными связями. Описаны также три непредельных третичных спирта жирного ряда, которые несмотря на отсутствие бензольных ядер, также обладали свойством галохромии. Установлено, что в некоторых случаях вместо спиртов в силу самопроизвольной дегидратации образуются соответствующие углеводороды с системой сопряженных двойных связей, которые также при действии концентрированной серной кислоты окрашиваются в красный цвет, исчезающий при разбавлении водой.

Излагаются синтезы новых галохромных спиртов и красителей, не содержащих бензольных ядер. Нами получены следующие соединения: 1-аллил-2,5-диметилциклопентенил-3-ол-1, 1-нафтил-2,5-диметилциклопентенил-3-ол-1, диаллил-(β-N-фенил)-пропенил-карбинол, диизобутенил-аллилкарбинол, причем в одном случае нами был выделен галохромный углеводород 1-изобутенил-2,5-диметил-циклопентадиен-1,3.

В процессе работы сделано наблюдение, что введенная в молекулу спирта замещенная аминогруппа способна придавать спирту свойства красителя при условии, если она соединена с углеродом, имеющим двойную связь, примыкающую к центральному углеродному атому спирта, и связана с радикалом,

аналогично тому, как это имеет место в бензольном ядре, содержащем такую же аминогруппу.

Таким образом, подтверждена возможность получения непредельных третичных спиртов жирного и полиметиленового ряда, являющихся галохромными соединениями или красителями, и показано, что в данном случае появление окраски не связано с хиноидной перегруппировкой в молекуле спирта, так как в последнем бензольные ядра вовсе отсутствуют.

---

# СПЕКТРЫ И ГАЛОХРОМИЯ ДИОКСИ- И ДИМЕТОКСИПРОИЗВОДНЫХ НЕКОТОРЫХ ДИФЕНИЛЦИКЛОАЛКАНОВ

**В. Ф. Лаврушин, З. Н. Тарахно**

*(Харьковский гос. университет им. А. М. Горького)*

Синтезированы и изучены диокси- и диметоксипроизводные 1,1-дифенилциклогексана и 1,1-дифенилциклопентана.

Эти соединения хорошо растворяются в спирте и дают бесцветные растворы. В концентрированной же серной кислоте, разбавленных уксусной, серной и фосфорной кислотах и в трихлоруксусной кислоте они образуют окрашенные растворы, которые обесцвечиваются от разбавления водой или спиртом.

Измерение спектров поглощения спиртовых растворов показало, что они дают кривые поглощения типа фенола и анизола с одним максимумом в среднем ультрафиолете.

На кривых поглощения кислотных растворов, кроме максимума в среднем ультрафиолете, возникает еще ряд максимумов, часть которых расположена в видимом спектре и обусловливает окраску этих растворов.

Причиной появления окраски в кислотных растворах, по нашему мнению, является образование карбониевых солей вследствие кислотного расщепления молекул этих соединений, например:

Что такое расщеплсние в действительности имеет место, подтверждается выделением фенола с выходами порядка 40%.

$$HO-C_6H_4-\underset{\text{(H)}}{C}-C_6H_4-OH + HX \rightarrow \left|HO-C_6H_4-\underset{\text{(H)}}{C}\right|^{+} + X^{-} + C_6H_5OH$$

$$HO-C_6H_4-\underset{\text{(H)}}{C}-C_6H_4-OH + HX \rightarrow \left|HO-C_6H_4-\underset{\text{(H)}}{C}\right|^{+} + X^{-} + C_6H_5OH$$

# РАСЩЕПЛЕНИЕ ХРОМОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АКТИВНЫЕ МЕТИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

**А. И. Киприанов, А. И. Толмачев**

*(Институт органической химии АН УССР, Киев)*

При действии на хромон, тиохромон, флавон и изомерные нафтопироны метилового эфира *о*-нитробензолсульфокислоты получены соответствующие 4-метоксипирилиевые соли. Эти соли конденсируются с диметиланилином или с метиленовыми основаниями азотистых гетероциклов с образованием окрашенных продуктов типа I и II:

$C_6H_5N(CH_3)_2$ $X^-$ $\overset{+}{N}(CH_3)_2$ I

$OCH_3$ $X^-$ $CH_3$ $=CH-C$ II

Оказалось, что при реакции соединений типа I и II с веществами, содержащими активные метильные или метиленовые группы в присутствии оснований (ацетат натрия, пиридин), происходит разрыв пирилиевого кольца с образованием цианиновых красителей типа III, IV, V:

$C-CH_3 + I \longrightarrow$

$CH_3$

$$\longrightarrow \text{[benzothiazolium, N}^+\text{–CH}_3\text{]}-C-CH=CH-CH=C(C_6H_4OH)-C_6H_4-N(CH_3)_2 \quad X^- \qquad \text{III}$$

$$\text{[quinolinium, N–CH}_3\text{]}^+-CH_3 \quad X^- + \text{II} \longrightarrow$$

$$\text{[quinolinium, N–CH}_3\text{]}^+-CH=CH-CH=C(C_6H_4OH)-CH=C\text{[benzothiazoline, N–CH}_3\text{]} \qquad \text{IV}$$

$$\text{[rhodanine: S–CH}_2\text{, SC, CO, N–C}_6\text{H}_5\text{]} + \text{II} \rightarrow$$

$$\longrightarrow \text{[rhodanine: S–C, SC, CO, N–C}_6\text{H}_5\text{]}=CH-CH=C(C_6H_4OH)-CH=C\text{[benzothiazoline, N–CH}_3\text{]} \qquad \text{V}$$

Путем аналогичных конденсаций могут быть получены красители и с более длинными цепями, например VI:

$$\text{(бензтиазолий, } N^{+}\text{–}C_2H_5\text{)}\ C-CH=\underset{}{\overset{C_6H_5}{C}}-CH_3 + II \longrightarrow \qquad X^-$$

$$\longrightarrow \text{(бензтиазолий, } N^{+}\text{–}C_2H_5\text{)}\ C-CH=\overset{C_6H_5}{C}-CH=CH=\overset{o\text{-}HOC_6H_4}{C}-CH=C\ \text{(бензтиазолин, } N\text{–}CH_3\text{)} \qquad X^- \qquad VI$$

Таким образом, исследованная нами реакция дает возможность получать разнообразные цианиновые красители симметричного и несимметричного строения, содержащие в качестве заместителей в полиметиновой цепочке *о*-оксифенильные. *о*-оксинафтильные или *о*-меркаптофенильные остатки.

К расщеплению при действии соединений с активными метильными и метиленовыми группами способен и сам хромон, а также нафтопироны, хотя расщепление идет медленнее, чем в случае соединений типа II. Реакция приводит к образованию окрашенных непредельных кетонов типа VII:

$$\text{(бензтиазолий, } N^{+}\text{–}CH_3\text{)}\ C-CH_3 + \text{(хромон, } =O\text{)} \longrightarrow \qquad X^-$$

$$\longrightarrow \text{(бензтиазолин, } N\text{–}CH_3\text{)}\ C=CH-CH=CH-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-C_6H_4\ (O\cdots H-O)$$

Тиохромон более прочен и в этих условиях не расщепляется. Не расщепляются также флавон, изофлавон и производные флавона типа II.

# ПОЛУЧЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ НОВОГО ТИПА, СОДЕРЖАЩИХ СЕРУ

**И. В. Смоланка, Б. Н. Дашкевич**

*(Ужгородский гос. университет)*

При сплавлении ароматических сульфидов тиодифениламина, 2,2′-динитро-дифенилсульфида, 4,4′-диокси-дифенилсульфида и 2-нитро-дифенилсульфид-2′-карбоновой кислоты с 4-бромдиметиланилином при температуре 150—180° нами получены яркие красители от зеленого до фиолетового цвета. Эти красители хорошо фиксировались на хлопчатобумажной и в особенности на шелковой ткани, причем характерным для этих красителей является достаточная устойчивость при действии кислот и щелочей. Содержащийся в их молекулах бром при действии концентрированной серной кислоты замещается ионом $SO_4H'$. Это обстоятельство указывает на то, что бром ионогенно связывается с остальной частью молекулы красителя. Кроме того, это отличает полученные нами красители от обычных сернистых красителей.

Принимая во внимание общеизвестную реакцию сульфидов с галогеналкилами, приводящую к образованию солей сульфониевых оснований, мы вправе предположить, что и в данном случае ароматические сульфиды с указанными выше бромопроизводными ароматических аминов образуют также соли сульфониевых оснований, обладающих свойствами красителей, что может быть изображено следующей схемой:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-Br + S(Ar)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[(CH_3)_2N-C_6H_4-\overset{+}{S}(Ar)_2\right]Br^-$$

Ряд проведенных нами анализов подтверждает наше предположение. Окраска полученных красителей может быть объяс-

нена наличием сопряжения между электронодонорной группой — $N(CH_3)_2$ и положительно заряженным атомом серы:

$$\left[(CH_3)_2\ddot{N}-C_6H_4-\overset{+}{S}(Ar)_2\right]\ \overset{-}{Br}$$

Как видно из изложенного, полученные нами красители представляют интерес как красители нового типа.

---

# ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ УСТОЙЧИВОГО СВОБОДНОГО РАДИКАЛА α, α-ДИФЕНИЛ-β-ПИКРИЛГИДРАЗИЛА

**Р. О. Матевосян, И. Я. Постовский, А. К. Чирков**

*(Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, Свердловск)*

Исследованы два ряда производных свободного радикала — α,α-дифенил-β-пикрилгидразила:

*п*-X-(-α-фенил) производные пикрилгидразила

X = H, F, Cl, Br, $-OCH_3$

I

и *п*-X-(-α-бифенил) производные α,α-дифенил-β-пикрилгидразила

X = H, Cl, Br, $-OCH_3$

II

За исключением α,α-дифенил-β-пикрилгидразила и его α-(*п*-бромфенил) производного, остальные приведенные здесь радикалы получены впервые.

Синтез этих соединений осуществляется по нижеприведенной схеме (см. стр. 310).

Для полученных радикалов исследовались обменные взаимодействия неспаренного электрона в зависимости от наличия того или иного заместителя в *п*-положении фенильного остатка методом электронного парамагнитного резонанса.

В случае непланарного расположения фенильных колец в

$X = H, Cl, Br, F, -OCH_3$,

бифенильном остатке (соединения II) следовало ожидать близкие характеристики обменных взаимодействий для продуктов I, II. Наоборот, при планарном расположении фенильных колец в бифенильном остатке влияние заместителей на обменные взаимодействия неспаренного валентного электрона азота в фенильном и бифенильном ряду должно было быть сходным.

Результаты исследования радикалов I и II показали, что обменные взаимодействия неспаренного электрона в соединениях в кристаллическом состоянии изменяются в зависимости от остатка в том же порядке и, примерно, на ту же величину, как в ряду I, так и в II. Это позволяет предполагать, что в соединениях II фенильные остатки в условиях исследования находятся в одной плоскости.

---

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА, СТРОЕНИЯ И ОКРАСКИ МОНОАЗОКРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ N-АРИЛХИНАЛЬДИНИЯ

**Г. Т. Пилюгин, С. В. Шинкоренко**

*(Черновицкий гос. университет)*

Изучая химические превращения синтезированных нами N-арилхинолиниевых четвертичных солей, мы провели исследования по сочетанию с ними диазосоединений. Арилхинолиниевые четвертичные соли, как содержащие электрофильный ароматический радикал, относительно легко вступают в подобные реакции с образованием азокрасителей нового типа, которые интересны с точки зрения изучения связи между строением и окраской молекул, а также не лишены практического интереса.

Изучение продуктов взаимодействия солей N-арилхинальдиния с диазоаминобензолом и *n*-нитрофенилдиазотатом натрия показало, что в случае диазоаминобензола происходит образование солеобразного красителя, содержащего анион, в то время как при взаимодействии соли с *n*-нитрофенилдиазотатом натрия образуется внутриионоидный краситель. Это можно объяснить наличием сильно электрофильной нитрогруппы, смещающей электронное облако и настолько понижающей электрофильность гетероатома азота, что он не в состоянии взаимодействовать с анионом:

Установлено, что моноазокрасители, содержащие ядро хинолина, имеют кривую поглощения с одним максимумом, в то время как красители с бензохинолиновым остатком обнаруживают

| Формула красителей | Выход технич. продукта, % | Т. пл. чистого вещества, °C | Максимум поглощения, *ммк* |
|---|---|---|---|
| $N^{+}$ $-CH=N-NH-$ $\overline{ClO_4}$ | 47 | 242 | 478 |
| $CH_3$ $N^{+}$ $-CH=N-NH-$ $\overline{ClO_4}$ $CH_3$ | 61,5 | 234 | 475 |
| $N^{+}$ $-CH=N-NH-$ $\overline{ClO_4}$ | 64,4 | · 244 | 481 |
| $N^{+}$ $-CH=N-NH-$ $\overline{J}$ | 85,5 | 300 | 490 |
| $N^{+}$ $-CH=N-NH-$ $\overline{J}$ $CH_3$ | 86,2 | 300—302 | 488 |
| $N$ $=CH-N=N-$ $-NO_2$ | Колич. | 218 | 554 |
| $CH_3$ $N$ $=CH-N=N-$ $-NO_2$ | 68,4 | 227 | 561 |
| $N$ $=CH-N=N-$ $-NO_2$ | Колич. | 266 | 477,574 |
| $N$ $=CH-N=N-$ $-NO_2$ $CH_3$ | Колич. | 286 | 476,574 |
| $N$ $=CH-N=N-$ $-NO_2$ | 78,2 | 270 | 478,575 |

два максимума. После подкисления или подщелачивания красящих веществ с бензохинолиновой структурой остается лишь один максимум с большей интенсивностью поглощения. Это указывает на перераспределение электронной плотности, изменение строения и энергетического состояния молекул, а также на отсутствие возбуждения колебательных уровней в сопряженных двойных связях одновременно с основным электронным переходом.

По сравнению с аналогичными диазокрасителями, синтезированными нами ранее, приведенные моноазокрасители поглощают свет в более длинноволновой области.

Свойства синтезированных красителей приведены в таблице на стр. 312.

---

## СИНТЕЗ АЗОРОДАНИНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ГИДРОЛИЗА

**С. Н. Баранов, А. П. Грищук**

*(Львовский гос. медицинский институт)*

В настоящее время синтезировано большое число производных 2-тионтиазолидона-4 (роданина), однако в литературе отсутствуют данные о взаимодействии роданина с солями диазония, между тем высокая подвижность атомов водорода в положении 5 молекулы роданина позволяет предположить возможность азосочетания с ним в это положение.

Роданин обладает кислыми свойствами, поэтому азосочетание проводилось в щелочной среде. Во избежание гидролиза брался 3—3,5%-ный раствор аммиака в количестве, необходимом для сохранения слабощелочной среды до конца реакции. В этих условиях при низкой температуре и быстроте азосочетания роданин почти не гидролизовался, а большинство образующегося продукта выпадало в осадок. Увеличение концентрации аммиака приводило к разложению диазосоединения, а также к гидролизу растворенного продукта реакции.

В результате реакции получена новая группа азокрасителей — азороданины, которым приписывается следующее строение:

$$R - N = N - \underset{|\quad\quad}{CH} - CO - NH - \underset{\quad\quad|}{CS}$$
$$\underline{\quad\quad\quad S \quad\quad\quad}$$

где R — ароматический радикал. Всего получено около 30 азороданинов — это желтые, оранжевые, красные, реже коричневые порошкообразные вещества разных оттенков. Растворы их сильно меняют окраску при переходе от кислой к щелочной среде в узком интервале pH, т. е. ведут себя подобно индикаторам. Азороданины являются очень чувствительными реактивами на соли серебра, меди, ртути и другие катионы, с которыми образуют характерные окрашенные осадки.

Строение азороданинов доказано анализом, исследованием

их свойств и химическими превращениями. При щелочном гидролизе азороданинов, кроме роданистоводородной кислоты, выделены новые вещества — гидразотиокетокислоты, которым приписывается строение: $R{-}NH{-}NH{-}\underset{\underset{\displaystyle S}{\|}}{C}{-}COOH$, где R — ароматический радикал.

Полученные вещества представляют собой желтые или светло-желтые порошкообразные вещества с высокой температурой плавления (разложения). Гидразотиокетокислоты не дают качественной реакции на группу —SH, но дают реакцию на группу >C=S'; не восстанавливаются цинковой пылью в щелочной среде, т. е. ведут себя подобно гидразосоединениям. Гидросульфит восстанавливает тиокетогруппу до меркаптогруппы, а олово в кислой среде восстанавливает гидразотиокетокислоты до исходного амина и продуктов, содержащих меркаптогруппу. При сильном нагревании гидразотиокетокислоты наблюдается образование исходного амина, что характерно для гидразосоединений. Щелочные растворы железных солей гидразотиокетокислот легко окисляются на воздухе, образуя интенсивно окрашенные фиолетовые растворы, что вызвано окислением гидразосоединений до азосоединений.

Фенилгидразотиокетокислота ($R=C_6H_5$) в кислой среде легко подвергается перегруппировке, аналогичной бензидиновой, образуя *п*-аминофениламид тиощавелевой кислоты $NH_2{-}C_6H_4NH\underset{\underset{\displaystyle S}{\|}}{C}COOH$, строение которого доказано химическими превращениями.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАРБАЗОЛА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

**В. И. Шишкина, С. И. Омельченко, З. В. Пушкарева**

*(Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, Свердловск)*

Задачей работы являлось исследование химических особенностей карбазола, изучение методов получения и химических свойств 3-аминокарбазола, его N-ацильных производных и 3,6-диаминокарбазола с целью изыскания путей использования этих соединений и их производных для синтеза азокрасителей, триарилметановых красителей и азотолов.

В результате проведенной работы выявлены особенности химического строения карбазола, характер реакционной способности группы NH (склонность к отдаче протона), разработаны методы получения 3-аминокарбазола, 3,6-диаминокарбазола, исходя из каменноугольного карбазола, изучены их химические свойства, а также синтезирована большая группа моноазо-, диазо- и триарилметановых красителей широкой гаммы цветов (от желтого до черного), обладающих особым сродством к капролактамовым волокнам. Синтезирован новый азотол на основе 3-аминокарбазола, который может быть использован в качестве азосоставляющей при холодном крашении волокнистых материалов.

Работа содержит новый материал по химии карбазола и показывает целесообразность и конкретные способы его практического использования.

---

# ПОЛУЧЕНИЕ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ, СУБСТАНТИВНЫХ К БЕЛКОВОМУ ВОЛОКНУ

Я. П. Беркман, Б. Ю. Городинский, М. Л. Шевченко

*(Львовский политехнический институт)*

Для придания красителям для кожи активной дубящей способности, обеспечивающей устойчивость окрасок к мокрым обработкам и трению при одновременном улучшении механических свойств кожи за счет поддубливания наружного слоя, были синтезированы содержащие в качестве таннофорных групп сульфонамидные группы. Так как для достижения дубящей способности требуется наличие в молекуле нескольких таннофорных групп, нашей задачей было получение азокрасителей полисульфонамидного типа.

С этой целью были получены диазосоставляющие типа

$$HO_3S-C_6H_4-\left(-NH-O_2S-C_6H_4-\right)_n NH_2$$

($n$ от 1 до 4).

Эти соединения были получены путем ацилирования сульфаниловой кислоты *м*-нитробензолсульфохлоридом, восстановления полученного нитросоединения, повторного ацилирования тем же сульфохлоридом и т. д.

Полученные аминосульфокислоты были использованы для получения азокрасителей с обычными азосоставляющими: α- и β-нафтолом, нафтолсульфокислотами и т. п.

При наличии в их молекулах 3—4 сульфонамидных групп красители обладают активной дубящей способностью. Они продубливают голье, приближаясь по своему дубящему действию к растительным таннидам, а при крашении хромовой кожи одновременно поддубливают лицевой слой. При крашении шерсти прочность окраски по отношению к мокрым обработкам значительно повышается по сравнению с обычными красителями, а устойчивость к свету и погоде не снижается и даже несколько повышается.

Однако практическое использование моноаминосульфокислот с 4 сульфонамидными группами в качестве диазосоставляющих оказалось нецелесообразным, так как интенсивность цвета красителя понижается пропорционально увеличению молекулярного веса. Чтобы избежать этого были получены диаминосульфокислоты с 4 сульфонамидными группами путем ацилирования *м*-нитробензосульфохлоридом бензидин-2,2′-дисульфокислоты и *м*-фенилендиамин-сульфокислоты и восстановления:

$$\left(-C_6H_3(SO_3Na)-NH-O_2S-C_6H_4-NH-O_2S-C_6H_4-NH_2\right)_2$$

$$-C_6H_3(SO_3H)-\left(NH-O_2S-C_6H_4-NH-O_2S-C_6H_4-NH_2\right)_2$$

Красители из таких диазосоставляющих по интенсивности цвега почти не уступают обычным красителям. Прочность окраски повышается в такой же степени, как и при использовании моноаминов.

---

# ВОПРОСЫ ТАУТОМЕРИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Ю. Н. Шейнкер**

*(Всес. научно-исследовательский химико-фармацевтический Институт им. С. Орджоникидзе, Москва)*

Химические данные о двойственной реакционной способности α- или γ-окси-, амино- и меркаптопроизводных N-гетероароматических систем достаточно широко известны. Однако вопреки распространенным представлениям они не могут служить действительным доказательством наличия таутомерии в этих рядах соединений, так как могут быть объяснены переносом реакционного центра. Спектроскопические и некоторые другие физико-химические методы исследования обладают в этом отношении существенными преимуществами и позволяют установить основные закономерности имеющих здесь место таутомерных явлений.

При использовании инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии, потенциометрии и других методов удается показать, что для самых различных гетероциклических производных положение таутомерного равновесия определяется соотношением кислотных или основных свойств двух атомов в молекуле, ответственных за таутомерию (атомы O и N, или N и N, или S и N для окси-, амино- и меркаптопроизводных соответственно). Это соотношение определяется рядом факторов в строении молекул — природой соответствующего гетероатома, энергетической выгодностью тех или иных систем связей, наличием соответствующих заместителей, стерическими условиями существования той или иной таутомерной формы.

Изменяя действие указанных факторов, можно регулировать положение таутомерного равновесия. Это удается осуществить, например, путем введения в молекулы ацидифицирующих заместителей, воздействующих в первую очередь на один из указанных гетероатомов. Исходя из этого получены производные гетероциклических аминов (ациламины) с самым различным соотношением амино- и иминотаутомерных форм в равновесной

смеси, а также некоторые α-окси- и меркаптосоединения (*n*-диоксипиридазин, 2,5-димеркаптотиадиазол), существующие в частичной окси- или тиольной форме, в отличие от большинства окси- или меркаптогетероциклических производных, имеющих оксо- или тионовое строение.

Важная роль стерического фактора в устойчивости таутомерных форм проявляется в исследованных окси-фенил и окси-стирил-акридинах, в которых энергетическая невыгодность плоскостного строения молекул приводит к смещению таутомерного равновесия от преобладающей в обычных случаях оксоформы к оксиформе. На примере этих соединений и, особенно, на оксипроизводных акридина можно проследить также влияние энергетической выгодности разных систем сопряженных связей (бензоидная, хиноидная) на устойчивость таутомерных форм.

Получение, исходя из изложенных представлений, целого ряда соединений с четко выраженной таутомерией и удобным для исследования положением таутомерного равновесия позволило изучить влияние изотопного дейтероэффекта на таутомерию такого типа, а также измерить термодинамические характеристики ($\Delta F$ и $\Delta S$) таутомерных превращений для разных гетероциклических соединений в разных растворителях.

Полученные данные показывают, что таутомерия в ряду гетероциклических производных определяется закономерностями кислотно-основных равновесий.

---

# О СТРОЕНИИ АЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 9-АМИНОАКРИДИНА

**А. К. Сухомлинов**

*(Харьковский фармацевтический институт)*

Диацилпроизводным 9-аминоакридина обычно приписывается строение иминоформы (I):

I II III

Есть, однако, данные о том, что моно- и диацильные производные 9-аминоакридина следует рассматривать как производные по 9-аминогруппе (II, III). Нами измерены УФ-спектры поглощения 9-моноацетиламиноакридина, 9-ацетилэтиламиноакридина, 9-диацетиламиноакридина, 9-ацетилбутириламиноакридина и 9-пропионилацетиламиноакридина.

Кривая поглощения 9-ацетиламиноакридина и 9-ацетилэтиламиноакридина приближается к кривой незамещенного акридина. Это свидетельствует о том, что ацетильный остаток находится у 9-аминогруппы. Если бы ацетильная группа находилась у кольцевого азота, то в спектре 10-ацетил-9-иминоакридина (иминоформа) должна бы быть «хинониминная» полоса с $\lambda_{макс}$ 2900 Å, как это ранее было отмечено для 10-метил-9-иминоакридина, чего в действительности не наблюдается.

Кривые поглощения 9-диацетиламиноакридина, 9-ацетилбутериламиноакридина и 9-пропионилацетиламиноакридина в нейтральных растворителях почти совпадают на всем протяже-

21 Заказ № 1012

нии с кривой 9-моноацетиламиноакридина с преимущественным приближением к спектру акридина.

При солеобразовании, например, в этанольных растворах хлористого водорода поглощение 9-моноацетиламиноакридина, 9-ацетилэтиламиноакридина смещается в сторону длинных волн и становится сходным с поглощением акридиний-иона. Это обусловлено тем, что, во-первых, ацетильный остаток находится у 9-аминогруппы, а во-вторых, солеобразование протекает по кольцевому азоту.

Кроме того, под влиянием хлористого водорода на кривых спектров поглощения появляется «пиридиновая» полоса поглощения с $\lambda_{макс}$ 3100 Å.

Подобные изменения в этанольных растворах хлористого водорода претерпевают спектры поглощения диацильных производных 9-аминоакридина.

Таким образом, отсутствие в спектре моно- и диацильных производных 9-аминоакридина в нейтральных растворителях «хинониминной» полосы поглощения и, наоборот, наличие в кислых растворах «пиридиновой» полосы поглощения указывают на то, что моноацильные и диацильные производные следует рассматривать как производные аминоформы.

---

# О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АМИНОПРОИЗВОДНЫХ АКРИДИНА И БЕНЗОЛА, СОДЕРЖАЩИХ МЕТОКСИГРУППУ

**В. И. Близнюков**

*(Харьковский фармацевтический институт)*

Изучение противомалярийных препаратов акрихин, «хинолин 45» и др. показало, что для фармакологического действия очень важную роль играют электронные переходы, в которых кольцевой азот, вступая во взаимодействие попеременно то с амино-, то с метоксигруппой через π-электронную систему кольца, может притягивать и отдавать электроны. Можно было ожидать, что при перемещении в соединении 1-метоксигруппы из положения 2 в положение 1 и 3 будут затруднены электронные переходы между кольцевым азотом и метоксигруппой как между заместителями, расположенными в *м*-положении друг к другу (II, III):

$$R = \underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - N\!\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$$

RNH, 2 — $OCH_3$, N — I; RNH $OCH_3$, 1, N — II; RNH, 3 — $OCH_3$, N — III

Однако взаимодействие между группами $OCH_3$ и NHR как заместителями, занимающими *о*-, *п*-положение, будет облегчено. Действительно, в ультрафиолетовых спектрах соединений II и III нами обнаружены полосы поглощения, указывающие, что группа 9-NHR попеременно вступает в электронное взаимодействие то с метоксигруппой, то с кольцевым азотом. По лите-

ратурным данным, соединения II и III обладают противомалярийной активностью. Однако это не согласовывалось с нашими выводами, так как кольцевой азот соединений II, III не обладает способностью притягивать и отдавать электроны. Для объяснения выдвинуто предположение, что группа 9-NHR и кольцевой азот, вместе взятые, облегчают кислороду метоксигруппы возможность индуктивно притягивать электроны, в то же время сохраняется способность метоксигруппы отдавать электроны подобно тому, как в *о*- или *п*-анизидинах. Для подтверждения синтезирован и изучен $N^1$-метил-$N^5$-(4-метоксифенил) бигуанид (IV):

$$H_3CO-C_6H_4-NH-\overset{\overset{\large NH}{\|}}{C}-NH-\overset{\overset{\large NH}{\|}}{C}-NHCH_3,$$

IV

в котором ослаблено влияние аминогруппы на кольцо остатком бигуанида.

Спектрографические и биологические испытания соединения (IV) подтвердили правильность предположения, что подбором заместителей можно придать кислороду метоксигруппы способность притягивать и отдавать электроны, что является одним из важных факторов для приобретения химиотерапевтической активности соединениями II, III, а также и IV.

# РЕАКЦИЯ ЧИЧИБАБИНА
# И ТЕХНИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ НА ЕЕ ОСНОВЕ

**М. И. Фарберов, Б. Ф. Уставщиков, А. М. Кутьин**

*(Ярославский технологический институт)*

Кинетические исследования реакции Чичибабина (взаимодействие ацетальдегида с аммиаком) позволили уточнить условия ее проведения и влияние отдельных факторов на выход основного продукта — 2-метил-5-этилпиридина (МЭП). В выбранных условиях выход МЭП составляет 75—80% на затраченный альдегид. МЭП легко выделяется в виде продукта 99%-ной чистоты. МЭП является исходным сырьем для получения 2-метил-5-винилпиридина (МВП).

Нами исследована реакция дегидрогенизации МЭП и МВП и выяснено влияние отдельных факторов на процесс. Выбраны условия, которые обеспечивают выход МВП в 23—25% на пропущенный МЭП и 70—75% на разложенный. МВП выделяется в виде продукта 97—99%-ной чистоты. На опытном заводе вступила в действие установка для получения МЭП и МВП.

Латексы на основе дивинила и МВП существенно увеличивают сцепление резины с кордом. Сополимеры дивинила с МВП интересны как каучуки общего и специального назначения.

Осуществлены следующие синтезы на основе МЭП: а) окисление МЭП в 2,5-пиридиндикарбоновую кислоту с последующим декарбоксилированием в никотиновую кислоту; б) конденсация диметилового эфира 2,5-пиридиндикарбоновой кислоты с этиленгликолем с получением полиэфира; в) получение с высоким выходом 5-этил-2-винилпиридина и 5-этил-2β-оксиэтилпиридина при взаимодействии МЭП с формальдегидом; г) МЭП легко гидрируется как по классическому методу Вышнеградского — Ладенбурга (натрием в бутиловом спирте), так и каталитически в присутствии никелевых катализаторов.

---

# СИНТЕЗ ПИРИДИНОВЫХ И ГИДРОАКРИДИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНОЙ КОНДЕНСАЦИИ АЛЬДЕГИДОВ С КЕТОНАМИ

**М. Н. Тиличенко, М. А. Абрамова,
В. И. Высоцкий, М. Е. Егорова, В. Г. Харченко**

*(Саратовский гос. университет им. Н. Г. Чернышевского)*

Многие гидроакридиновые основания все еще являются трудно или совсем недоступными веществами из-за отсутствия надлежащих методов синтеза.

Нами установлено, что при конденсации циклогексанона с альдегидами образуются наряду с 1,5-дикетонами (I) и изомерные им трициклические кетолы (II):

$$2\ C_6H_{10}{=}O + R{\cdot}CHO \rightarrow \text{I} \rightleftarrows \text{II}$$

I II

Синтезированные таким путем 1,5-дикетоны при реакции с гидроксиламином, проводимой по методу Кневенагеля или Штоббе, гладко превращаются в соответствующие пиридиновые и симметричные октагидроакридиновые основания, например:

$$\text{I} \xrightarrow[(HCl)]{NH_2OH} \text{III} \xleftarrow{NH_2OH\cdot HCl} \text{II}$$

III

Кетолы (II) превращаются в те же октагидроакридины (III), что и изомерные им дикетоны (I) при сплавлении их с солянокислым гидроксиламином.

Очень удобным путем превращения I и II в соответствующие гидроакридиновые основания оказалась реакция их с формамидом (реакция Лейкарта). Процесс гладко протекает по схеме

I $\xrightarrow{H_2NCOH}$ III + IV $\xleftarrow{H_2N \cdot CHO}$ II

В зависимости от условий реакции основными продуктами являются либо октагидроакридины (III), либо пергидроакридины (IV). Так, в опытах с добавками никелевого катализатора выходы III достигают 64%. В опытах с добавками формиатов III могут быть практически полностью исключены из продуктов реакций; IV в этих случаях получаются почти с количественными результатами.

Соответствующие гидроакридиновые основания могут быть получены и исходя из алициклических 1,5-дикетонов вида V:

V

Синтез этой группы 1,5-дикетонов осуществляется на основе щелочной конденсации моноарилиденцикланонов между собой и диарилиденцикланонов с цикланонами, а также путем дикетонной конденсации цикланонов с ароматическими альдегидами.

Полученные окта- и пергидроакридиновые основания очень гладко дегидрируются в присутствии Pd/C в соответствующие акридиновые основания; при дегидрогенизации другими путями (серой, селеном и пр.) препаративных выходов акридиновых оснований получить не удалось.

Октагидроакридиновые основания хорошо гидрируются при действии натрия на их спиртовые растворы в соответствующие пергидроакридиновые соединения, но только в присутствии формиата никеля.

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИНОЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

**Б. И. Ардашев**

*(Новочеркасский политехнический институт им. С. Орджоникидзе)*

В настоящее время нет единой точки зрения на механизм хинолиновых синтезов.

Нами еще в 1941 году было показано, что реакция Скраупа только частично проходит с образованием акролеина; в настоящее время установлено, что в реакции Скраупа в качестве промежуточного продукта главным образом возникает гидракриловый (батаоксипропионовый) альдегид и, в зависимости от условий, возможно образование некоторого количества глицеринового альдегида.

Далее было найдено, что из диэтилиденанилиновых оснований (оснований Эйбнера — Экштейна), вопреки существовавшему мнению, могут быть получены хиальдиновые основания с выходом 90%. По нашему мнению, они образуются в реакции Дебнера — Миллера из так называемых альдольных оснований. Как известно, к такому же выводу пришел Н. С. Козлов на основе синтезов из ароматических аминов и ацетилена. Исходя из этого механизма, совместно с В. И. Минкиным, в 1957 году был разработан способ синтеза хинальдиновых оснований, основанный на раздельном проведении двух стадий: образование димеров этилиденанилиновых оснований, имеющих, по-видимому, циклическое строение, и дегидрирование их в хинолиновые производные. Первая стадия проводится в нейтральной, а вторая — в кислой среде. Первая стадия может быть проведена также в щелочной среде, например, в присутствии алкоголятов щелочных металлов. Выход некоторых хинальдинов приближается к количественному, считая на диэтилиденанилиновое основание. Показана применимость этой реакции к различным вторичным, ацилированным первичным ариламинам и жирным альдегидам.

Принимая принципиально иной механизм реакции Байера по сравнению с общепринятым и рассмотрев ряд возможных

побочных превращений совместно с Б. А. Тертовым, мы пришли к выводу, что этот синтез наиболее выгодно проводить при малых концентрациях ариламина и формальдегида в избытке ацетона.

В настоящее время этим способом получены лепидиновые основания с выходом 15—36% теоретического и впервые синтезированы различные соли N-ариллепидиния, из которых получены новые дианиновые красители.

Доступность и экономичность разработанных методов подтверждена внедрением их в промышленность.

---

# НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 5,6-БЕНЗОХИНОЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

**Н. С. Козлов**

*(Естественнонаучный институт при Пермском гос. университете)*

При конденсации кетонов с шиффовыми основаниями, полученными из 2-аминонафталина и различных ароматических альдегидов, образуются разнообразные производные 5,6-бензохинолина. Так, при взаимодействии бензилиден-2-нафтиламина с ацетоном получен 4-метил-2-фенил-5,6-бензохинолин, а с ацетофеноном 2,4-дифенил-5,6-бензохинолин. Если в реакцию вводить другие шиффовы основания, а также другие кетоны жирного или ароматического ряда, можно синтезировать многочисленные и разнообразные производные 5,6-бензохинолина.

Синтез производных 5,6-бензохинолина осуществляется по следующему механизму: в первую стадию происходит присоединение молекулы кетона к шиффову основанию по азометинной связи. При этом образуется бета-ариламинокетон. Во вторую стадию полученный бета-ариламинокетон циклизуется в соответствующее производное 5,6-бензохинолина:

$$C_{10}H_7-N=CH-Ar \xrightarrow{R-CH_2-CO-R'} C_{10}H_7-NH-CH(Ar)-CH(R)-CO-R' \rightarrow$$

$$\longrightarrow \text{(5,6-бензохинолин с заместителями R, R', Ar)} + H_2O + H_2$$

## РЕАКЦИИ 2-ГИДРАЗИНО-БЕНЗАЗОЛОВ

**Н. П. Беднягина, И. Я. Постовский**

*(Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, Свердловск)*

Изучены реакции 2-гидразино-бензимидазола, 2-гидразинобензотиазола и 2-гидразинобензоксазола.

Получены на их основе новые бициклические соединения тетразо-бензазолы и триазо-бензазолы.

Изучено образование красителей.

Фармакологические испытания на кошках (И. В. Панов, Свердловский медицинский институт) показали, что N-бензил-2-гидразино-бензимидазол действует подобно апресолину гипотенсивно, а 2-гидразино-бензомидазол повышает кровяное давление.

---

# ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ОКСИДИГИДРОФУРАНОВ И ОКСИФТАЛАНОВ

Э. Д. Венус-Данилова, Л. А. Павлова, А. Фабрицы

*(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)*

2-Оксидигидрофураны-2,5 (I), образующиеся из некоторых ацетиленовых α-гликолей под влиянием кислот и солей ртути, проявляют двойственную реакционную способность.

С одной стороны, они являются карбониевыми основаниями, причем их основные свойства зависят от природы радикалов $R_1$, $R_2$, $R_3$ и $R_4$. Оксигруппа весьма подвижна: легко образуются простые эфиры типа кеталей, идут реакции конденсации с веществами, содержащими подвижные атомы водорода, при каталитическом гидрировании получаются дигидрофураны. С другой стороны, оксидигидрофураны взаимодействуют с реагентами на карбонильную группу, образуя производные этиленовых γ-кетоспиртов (II). Двойная связь в дигидрофурановом цикле мало активна:

$$\underset{\text{I}}{\text{(цикл: } R_3-C=CH;\ (R_1)(R_2)C-O-C(R_4)(OH))} \qquad \underset{\text{II}}{(R_1)(R_2)C(OH)-C(R_3)=CH-C(=O)-R_4}$$

В литературе описано несколько соединений ряда 1-оксифталана (III), по строению весьма сходных с 2-оксидигидрофуранами-2,5. Одной из интересных особенностей этих веществ является их способность реагировать в форме *о*-ацилбензиловых спиртов (IV). Найдено также, что 1-алкил-1-оксифталаны легко дегидратируются с образованием алкилиденфталанов.

$$\underset{\text{III}}{C_6H_4[C(R_1)(R_2)-O-C(R_3)(OH)]} \qquad \underset{\text{IV}}{C_6H_4[C(R_1)(R_2)OH][C(=O)-R_3]}$$

Сходство в строении 1-оксифталанов (III) и 2-оксидигидрофуранов-2,5 (I), а также двойственная реакционная способность обеих групп соединений позволили предположить, что 1-оксифталаны, подобно 2-оксидигидрофуранам-2,5, должны проявить основные свойства.

Для проверки высказанного предположения были синтезированы 4 оксифталана: 1-окси-1-фенил-3,3-диметилфталан (IIIа), 1-окси-1-(α-нафтил)-3,3-диметилфталан (IIIб), 1-окси-1-(*п*-толил)-3,3-диметилфталан (IIIв), 1-окси-1-(*п*-анизил)-3,3-диметилфталан (IIIг). Соединения (IIIб), (IIIв) и (IIIг) получены нами впервые.

Полученные оксифталаны оказались способными реагировать с веществами, содержащими подвижные атомы водорода. Из них были синтезированы следующие продукты конденсации: для оксифталана (IIIа) — с диметиланилином (V), для (IIIб) — с диметиламином (VI), для (IIIв) и (IIIг) — с фенилметилпиразолоном (VII) и уксусным ангидридом (VIII):

$C_6H_5$
$(CH_3)_2C$ C
O $C_6H_4N(CH_3)_2$
V

$C_{10}H_7$
$(CH_3)_2C$ C
O $N(CH_3)_2$
VI

R
$(CH_3)_2C$ C
O CH—C—$CH_3$
CO N
N
$C_6H_5$
(в) $R = C_6H_4 - CH_3$
(г) $R = C_6H_4 - OCH_3$
VII

R
$(CH_3)_2C$ C
O $CH_2 - COOH$
(в) $R = C_6H_4 - CH_3$
(г) $R = C_6H_4 - OCH_3$
VIII

Оксифталаны (IIIа), (IIIв) и (IIIг) легко давали с метиловым и этиловым спиртами простые эфиры типа кеталей.

Для всех синтезированных оксифталанов были получены перхлораты, феррихлориды, а для соединений (IIIв) и (IIIг) также и пикраты. Строение этих солей, по аналогии с солями 2-оксидигидрофурана-2,5, можно представить следующими формулами:

$$\left[ (CH_3)_2C \quad C-R \quad O \right]^+ ClO_4^- \qquad \left[ (CH_3)_2C \quad C-R \quad O \right]^+ FeCl_4^-$$

По сравнению с оксидигидрофуранами основные свойства оксифталанов выражены слабее, возможно, благодаря уменьшению влияющей на устойчивость карбониевого иона цепи сопряженных кратных связей.

Для оксифталанов (IIIа), (IIIб), (IIIв) и (IIIг) получены 2,4-динитрофенилгидразоны, а для (IIIа), (IIIв) и (IIIг) также и семикарбазоны, что подтверждает их способность реагировать в оксикетонной форме.

Таким образом, показано, что пятичленные гетероциклические соединения ряда 1-оксифталана и 2-оксидигидрофурана-2,5 обладают одинаковыми свойствами; и те и другие являются аналогами соединений ряда хроменола, флавенола и ксантгидрола.

# О НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ФУРФУРОЛА И ФУРАНА

**А. П. Салчинкин**

*(Кубанский сельскохозяйственный институт)*

Среди пятизвенных гетероциклов большое внимание уделяется фурану и его дериватам, в частности фурфуролу. Интенсивное развитие химии фурфурола связано с нахождением технически простых и дешевых методов его получения из отходов лесотехнического и сельскохозяйственного производств.

Несомненный интерес представляют реакции, приводящие к раскрытию цикла фурана, например, при действии окислителей различного типа. Меняя реагенты и условия реакции, раскрытие фуранового цикла можно направить в сторону образования различных дикарбоновых кислот: щавелевой, янтарной, фумаровой, малеиновой и др.

В настоящем сообщении рассматривается работа по окислению фурфурола и фурана пергидролем в жидкой фазе и предлагается схема образования промежуточных продуктов в цепи превращений: фурфурол $\rightarrow$ дикарбоновые кислоты.

При окислении фурфурола азотной кислотой уд. в. 1,40 при 70° последний гладко превращается в щавелевую кислоту с выходом до 70% от теоретического. Соотношение фурфурол: кислота = 1 : 10.

Применяя в качестве окислителя 30%-ный пергидроль (3 моля на 1 моль фурфурола), можно обнаружить среди продуктов деструкции янтарную кислоту. Выход последней достигает 51% от теоретического.

Окисление фурана пергидролем при нагревании до 160—170° в запаянных трубках при соотношении $\frac{\text{фуран}}{\text{пергидроль}} = 1:5$ завершается образованием ряда дикарбоновых кислот, среди которых количественно преобладает малеиновая кислота — до 65% от общего содержания продуктов окисления.

Окисление фурфурола гипобромитом натрия в щелочной среде позволяет в непродолжительный срок получить пиросли-

зевую кислоту с выходом до 70—80%, почти не загрязненную продуктами осмоления фурфурола.

В нашем представлении химизм раскрытия фуранового цикла можно представить, предположительно, следующим образом:

$$\underset{I}{\text{фурфурол (C}_4\text{H}_3\text{O–CHO)}} \xrightarrow{+[O]} \underset{II}{\text{C}_4\text{H}_3\text{O–COOH}} \xrightarrow{-CO_2} \underset{III}{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}} \xrightarrow{+[O]} \underset{IV}{\begin{matrix} HC{=}CH \\ HO{-}C \quad C{-}OH \\ O \end{matrix}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{V}{\begin{matrix} HC{-}CHO \\ \| \\ HC{-}CHO \end{matrix}} \xrightarrow{2[O]} \underset{VI}{\begin{matrix} HC{-}COOH \\ \| \\ HC{-}COOH \end{matrix}} \xrightarrow{+3[O]} \underset{VII}{\begin{matrix} COOH \\ HC{-}O \\ | \quad\; O \\ HC{-}O \\ COOH \end{matrix}} \xrightarrow{+H_2O}$$

$$\longrightarrow 2\underset{VIII}{\begin{matrix} CHO \\ | \\ COOH \end{matrix}} \xrightarrow{+2[O]} 2\underset{IX}{\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}}$$

Данная схема позволяет объяснить образование дикарбоновых кислот.

---

# 4-ОКСИМЕТИЛЕН-2, 2, 5, 5-ТЕТРААЛКИЛФУРАНИДОНЫ-3 И ИХ РЕАКЦИИ

**И. К. Коробицына, Ю. К. Юрьев**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

Кетоны ряда фуранидина-2,2,5,5-тетраалкилфуранидоны-3 доступные и весьма реакционноспособные соединения, легко вступающие в реакции, свойственные кетонам, содержащим α-метиленовую группу.

Так, например, нами установлено, что сложноэфирная конденсация 2,2,5,5-тетраалкилфуранидонов-3 с этилформиатом в присутствии натрия приводит к получению 4-оксиметилен-2,2,5,5-тетраалкилфуранидонов-3:

$$\text{2,2,5,5-тетраалкилфуранидон-3 (R, R, R', R')} \xrightarrow[\text{Na}]{HCOOC_2H_5} \text{4-CHO-производное} \rightleftarrows \text{4-HCOH=-производное}$$

Оксиметиленкетоны ряда 2,2,5,5-тетраалкилфуранидина обладают многими свойствами, характерными для соединений этого типа: они отличаются высокой степенью энолизации, которая еще больше возрастает с увеличением числа атомов углерода в радикалах, связанных с фуранидиновым циклом в 2,2,5,5-положениях; в соответствующих условиях они образуют С- и О-бензоильные производные; при действии диазометана они дают О-метиловые эфиры; с аммиаком и диэтиламином они образуют 4-амино- и, соответственно, 4-диэтиламинометилен-2,2,5,5-тетраалкилфуранидоны-3.

Весьма интересными оказались результаты, полученные нами при изучении реакции 4-оксиметилен-2,2,5,5-тетраалкилфуранидонов-3 с гидразином в различных условиях.

Так, мы установили, что взаимодействие 4-оксиметилен-2,2,5,5-тетраалкилфуранидонов-3 с гидразингидратом приводит к образованию 5,5,7,7-тетраалкилфуранидино-(3,4)-пиразолов,

тогда как при ведении реакции с сульфатом гидразина образуются изомерные 5,5,7,7-тетраалкилфуранидино-(3,4)-4-изопиразолы:

Эта реакция резко отличает оксиметиленкетоны ряда 2,2,5,5-тетраалкилфуранидина от оксиметиленкетонов других классов, где последние лишь в том случае оказываются способными образовывать изопиразолы, если у α-углеродного атома не содержится водорода.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 5,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПИРОНОВ-2

**Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

Предложен и экспериментально подтвержден следующий механизм превращения дибромидов δ-еноллактонов в пироны-2:

$$\xrightarrow{-HBr} \quad \xrightarrow{-HBr}$$

Изучение диенового синтеза 5,6-диалкил- и 5,6-алкиларилпиронов-2 с некоторыми диенофилами показало, что взаимодействие 5,6-диалкилпиронов-2 с ацетилендикарбоновым эфиром и последующий гидролиз образующихся при этом аддуктов могут служить препаративным методом получения рядовых диалкилзамещенных фталевых кислот:

$$+ \; \begin{matrix} C-COOC_2H_5 \\ \| \\ C-COOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[ \; COOC_2H_5, \; COOC_2H_5 \; \right] \xrightarrow{-CO_2} \xrightarrow{H_2O} \; COOH, \; COOH$$

Было изучено также бромирование пиронов-2 и некоторые реакции образующихся бромпиронов.

# ХИМИЯ СЕЛЕНОФЕНА

**Ю. К. Юрьев**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

Ранее нами были описаны каталитические превращения кислородсодержащих гетероциклических соединений в циклы с иными гетероатомами, в том числе и превращения фурана в тиофен и в селенофен, а также установленные некоторые правила ориентации при замещении в ядро селенофена, его иодирование, металлирование образовавшихся α-иодселенофенов магнием или фениллитием и превращение полученных металлоорганических соединений в селенофен-α-карбоновые кислоты. Формилирование ядра селенофена диметилформамидом и ацилирование тетраацилоксисиланами послужили удобными методами получения селенофен-α-альдегидов и, соответственно, α-ацилселенофенов, широко использованных нами в синтезе различных соединений ряда селенофена.

Развивая далее наше исследование в области химии селенофена и проводя последовательно формилирование метилгомологов селенофена и восстановление получаемых селенофен-α-альдегидов по общему методу Кижнера, мы завершили получение всех изомерных диметил- и триметилселенофенов, а также 2,3,4,5-тетраметилселенофена:

$$\text{2,3,4-}(CH_3)_3C_4HSe \xrightarrow[(POCl_3)]{HCON(CH_3)_2} \text{2,3,4-}(CH_3)_3\text{-5-}CHO\text{-}C_4Se \xrightarrow[(NaOH)]{NH_2NH_2} \text{2,3,4,5-}(CH_3)_4C_4Se$$

Ядро селенофена оказалось способным к аминометилированию пароформом и хлоргидратами аминов, формальдегидом и

хлористым аммонием, а также метилолбензамидом:

$$\text{2,4-диметил-3-(аминометил)селенофен} \xleftarrow{NH_4Cl+CH_2O} \text{3,4-диметилселенофен} \xrightarrow{C_6H_5CONHCH_2OH}$$

$$\rightarrow C_6H_5CONHCH_2\text{–(3,4-диметилселенофен-2,5-диил)–}CH_2NHCOC_6H_5$$

Нитрование селенофен-2-альдегида в уксусном ангидриде и без него приводит к 5-нитроселенофен-2-альдегиду и, соответственно, к смеси 4- и 5-нитроселенофен-2-альдегида (70 : 30) и 2,4-динитроселенофена.

Окисление чистых препаратов и декарбоксилирование образующихся кислот позволило получить 2- и 3-нитроселенофены в индивидуальном состоянии.

Селенофен-2 и 5-нитроселенофен-2-альдегид легко вступают в конденсации с соединениями, содержащими активные метиленовые группы: в реакцию Перкина, образуя соответственные акриловые кислоты, при декарбоксилировании которых получаются 2-винилселенофены; в кротоновую конденсацию с кетонами и с жирными альдегидами с образованием непредельных кетонов и, соответственно, альдегидов, содержащих селенофеновый цикл; в конденсацию с нитрометаном, которая, в случае 5-нитроселенофен-2-альдегида, приводит к ω-(5-нитроселениенил-2)-нитроэтилену.

Селениенил-2-акролеин, как и селененаль-2-ацетон, при действии гидразина образуют 5-(селениенил-2)-пиразолины, разложение которых приводит к селениенил-2-циклопропану; последний получается также при действии диазометана на 2-винилселенофен:

$$\text{(селенофен-2-ил)–}CH{=}CH{-}CHO \xrightarrow{NH_2NH_2} \text{5-(селенофен-2-ил)-2-пиразолин} \xrightarrow{-N_2} \text{2-циклопропилселенофен}$$

Кетоны ряда селенофена послужили для синтеза алкилселенофенов, а также β-дикетонов, содержащих селенофеновый цикл.

Так, например, из 2-ацетоселенофена был получен селененоил-2-ацетон (I), который при действии гидразина давал 3-метил-5-(селениенил-2)-пиразол (II), при действии гидроксиламина — 5-метил-3-(селениенил-2)-изоксазол (III), при

действии ацетата меди — внутрикомплексное соединение $Cu^{++}$ (IV):

$CH_3COOC_2H_5$; $(CH_3COO)_2Cu$; $NH_2NH_2$; $NH_2OH$; COCH₃ → COCH₂COCH₃ (I) → IV; II; III

Натриевый алкоголят оксиметиленметил-(селениенил-2)-кетона, полученный конденсацией 2-ацетоселенофена с этилформиатом, оказался окрашенным в интенсивный темно-фиолетовый цвет и легко давал внутрикомплексное соединение $Cu^{++}$, аналогичное (IV):

—COCH═CHONa ⟶ Cu/2

Селениенил-2-глиоксаль послужил для синтеза хиноксалина, а также 3-окси- и 3-меркаптотриазинов-1,2,4, содержащих селенофеновый цикл в 2- и, соответственно, 5-положении:

$O-C_6H_4(NH_2)_2$; —COCHO; $NH_2NHCONH_2$; $NH_2NHCSNH_2$; OH (SH)

В ряде реакций селенофеновый цикл более устойчив, чем цикл фурана, и менее устойчив, чем цикл тиофена, подвергаясь разрушению с выделением селена.

Атом селена, включенный в пятичленный цикл селенофена, обладающего ароматической природой, не придает ему большей токсичности, чем атом кислорода, входящий в цикл фурана.

В исследовании принимали участие Н. Н. Мезенцова, Н. Н. Садовая, Е. Л. Зайцева и студенты Т. А. Балашова, В. Я. Васьковский, М. А. Гальберштам, Т. А. Мелентьева и Э. А. Кошутина.

# ДЕЙСТВИЕ α-ОКИСЕЙ НА 2-АМИНОПИРИДИН И 4-МЕТИЛ-2-АМИНОТИАЗОЛ

**Ю. К. Юрьев, К. Ю. Новицкий**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

При взаимодействии окиси этилена с 2-аминопиридином образуется N-(β-оксиэтил)-пиридонимин, и реакция, таким образом, протекает по атому азота кольцевой системы. Показано, что окись пропилена образует с 2-аминопиридином N-(β-оксипропил)-пиридонимин, тогда как из 2-бромпиридина и пропано-ламина образуется изомерный 2-(β-оксипропиламино)-пиридин.

При действии хлористого тионила и последующем отщеплении галоидоводорода от образовавшихся хлоридов нами получены изомерные 2- и 3-метил-2,3-дигидропиримидазолы.

Установлено далее, что при действии α-окисей на 2-амино-4-метилтиазол реакция протекает по иному пути, чем в случае аминопиридина: окись этилена (пропилена) присоединяется к аминогруппе и образуется 2-(β-оксиалкиламино)-4-метилтиазол. Строение полученных соединений доказано встречным синтезом из 2-хлор-4-метилтиазола и алканоламинов; образующиеся при этом вещества и их кристаллические производные совершенно тождественны:

4-метил-2-аминотиазол ($CH_3$, N, S, $NH_2$) + $CH_2$—CHR (окись, O) ⟶

⟶ 4-метилтиазол-2-NH$CH_2$CHOH(R) ⟵ (RCHOH$CH_2NH_2$) 4-метил-2-хлортиазол ($CH_3$, N, S, Cl)

где R — H, $CH_3$

Тождественность этих соединений подтверждена также данными инфракрасных и ультрафиолетовых спектров.

Таким образом, в отличие от широко известных случаев аналогии в поведении 2-аминотиазола и 2-аминопиридина реакция с α-окисями протекает для 2-амино-4-метилтиазола по аминогруппе и циклически связанный атом азота ядра тиазола в этой реакции не участвует.

# СИНТЕЗ И ПЕРЕГРУППИРОВКА В РЯДУ ТИАЗОЛИНА

**К. М. Муравьева, М. Н. Щукина**

*(Всес. научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе, Москва)*

Изучена конденсация ряда N-арил-N′-ацилтиомочевин с хлорацетоном, бромацетофеноном и 2-хлорциклогексаноном. Установлено, что при проведении реакции в спиртовой среде образуются соответствующие 2-иминоацил-3-арил-тиазолины-4. Если же реакцию проводить в присутствии алкоголята натрия или триэтиламина, то удается выделить промежуточные продукты реакции — 2-ацилимино-3-арил-4-окситиазолидины. Присутствие оксигруппы в этих соединениях доказано наличием в УФ-спектре соответствующей полосы поглощения и получением ациальных производных. 2-ацилимино-3-фенил-4-окситиазолидины при растворении в соляной кислоте или при нагревании со спиртовым раствором хлористого водорода отщепляют воду с образованием 2-ацилимино-3-фенилтиазолинов-4:

RCO | $CH_2Cl$ + HNR′ | S = C — NHCOR″ → [R, OH — NR′, =NCOR″, S] → [R — NR′, =NCOR″, S]

Эти соединения при слабом нагревании с разбавленной соляной кислотой гидролизуются с образованием 2-имино-3-фенилтиазолинов-4, которые при кипячении с соляной кислотой могут перегруппировываться с образованием соответствующих 2-фениламинотиазолов:

[R — NR′, =NCOR″, S] → [R — NR′, =NH, S] → [R — N, —NHR′, S]

# НОВЫЙ КЛАСС ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛИДИНА

**Н. М. Туркевич**

*(Львовский гос. медицинский институт)*

Изучен (совместно с Е. В. Владзимирской) новый класс производных тиазолидина — 2-аминопсевдотиогидантоины (I). Разработаны методы синтеза указанных веществ и исследованы их характерные превращения.

```
O=C — NH
  |    |
X=C    C=N—N=Z
   \  /
    S
    I
```

Простейший 2'-аминопсевдотиогидантоин (I, $X = Z = H_2$) можно рассматривать как гидразон тиазолидиндиона-2,4 или гидразон роданина; это доказано превращением роданинов в производные 2-аминопсевдотиогидантоина при взаимодействии с производными гидразина. Полученный впервые тиосемикарбазон роданина (I, $X = H_2Z = H, CSNH_2$) обладает антитиреоидным действием и по степени зобогенной реакции у белых крыс на 20—25% более активен, чем тиомочевина, и на 10—15%, чем псевдотиогидантоин.

При взаимодействии тиосемикарбазона роданина с монохлоруксусной кислотой получен простейший азин роданина (II). Его производные образуются при конденсации различных производных роданина с гидразин-гидратом.

Второй найденный нами метод получения гидразонов тиазолидиндиона-2,4 основан на одновременном взаимодействии ароматических альдегидов и монохлоруксусной кислоты с тио-

```
O=C—NH         HN—C=O            /O=C — NH          \
 |   |          |    |           |  |     |           |
H2C  C=N—N=C   CH2        CH—  | —CH   C=N—N=CH     |
  \ /        \ /             |  |   \  /        |     |
   S          S              R   \    S         R'   /2
        II                               III
```

семикарбазонами. Реакция проходит в несколько этапов, причем, кроме 5-арилиден-монопроизводных (I, $X = RCH$, $Z = R'CH$) как конечных продуктов реакции, нами выделены промежуточные продукты, а именно — гидразоны, не замещенные в положении 5 (I, $X = H_2$, $Z = R'CH$) и биспроизводные (III). Среди полученных веществ найдены соединения, обладающие выраженным противотуберкулезным и антианемическим действием.

5-Арилиден-биспроизводные 2′-аминопсевдотиогидантоина (III) являются нестойкими веществами и могут быть легко превращены при кипячении с альдегидами в ледяной уксусной кислоте в 5-арилиден-монопроизводные.

Вместо готовых тиосемикарбазонов можно в реакцию конденсации с монохлоруксусной кислотой и ароматическими альдегидами вводить тиосемикарбазид. В данном случае образуются соединения, для которых $R = R'$.

Изучены кислотные свойства и спектры поглощения производных 2′-аминопсевдотиогидантоина.

К очень характерным превращениям 2′-аминопсевдотиогидантоинов, не замещенных в положении 5 (I, $X=H_2$, $Z=R'CH$), относится их кислотный гидролиз, при котором наблюдается миграция арилиденовых остатков из положения 2″ в положение 5, вследствие чего образуются 5-арилидентиазолидиндионы-2,4 и диарилиденазины. Характерным свойством 2′-аминопсевдотиогидантоинов, замещенных в положении 2″ остатками гидроароматических или алифатических оксосоединений, является легкое вытеснение последних арилиденовыми остатками с образованием 2″-арилиден-, а также 2″, 5-диарилиденпроизводных 2′-аминопсевдотиогидантоина.

Предложенные нами методы синтеза производных 2′-аминопсевдотиогидантоина позволяют вводить в тиазолидиновый цикл различные заместители, сообщающие полученным веществам желаемые биологические свойства.

---

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВИОЛУРАТОВ И 2-ТИОВИОЛУРАТОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. С. Дроздов, В. П. Крылов

*(2-й Московский медицинский институт им. Н. И. Пирогова)*

Изучена реакция барбитуровой и 2-тиобарбитуровой кислот с нитритами в разбавленных (0,01—0,001 моля) растворах. Обнаружено, что образование и устойчивость характерных окрасок виолуратов зависит не только от температуры, но и от рН раствора. Непостоянство образования этих окрасок в условиях неконтролируемого рН раствора служит, по-видимому, причиной того, что эта реакция не нашла себе до сих пор практического применения.

При исследовании реакции нитритов с барбитуровой и 2-тиобарбитуровой кислотами в разбавленных растворах нами установлено явление оптимума рН, наблюдающегося, например, для виолуратов натрия и калия при рН 5,0—5,2 и для 2-тиовиолуратов натрия и калия при рН 4,7—4,9. При этом при всех рН растворов как в оптимуме, так и вне оптимума наблюдается образование качественно одной и той же окраски. Кроме того, установлено, что окраска образующихся виолуратов и 2-тиовиолуратов постепенно исчезает с увеличением времени взаимодействия как при оптимальном рН, так и при более низких рН, чем рН оптимума. Наоборот, при более высоких, чем оптимальное, значениях рН наблюдается некоторое, хотя и слабое, увеличение интенсивности окраски со временем реакции.

При исследовании кинетики реакции образования окрашенных виолуратов и 2-тиовиолуратов при различных рН и при температуре 100° было установлено, что при рН ниже оптимального и при рН оптимума окраска образуется с большой скоростью, достигает максимума в пределах первых 10—15 минут, а затем начинается постепенное разрушение окрашенной соли. Если же рН больше оптимального, то наблюдается срав-

нительно медленное нарастание окраски, тем большее, чем выше pH. Это уменьшение скорости образования виолуратов и 2-тиовиолуратов с увеличением pH объясняет как появление оптимума pH, так и постепенное развитие окраски при увеличении времени реакции в стороне pH бо́льших, чем pH оптимума.

Дальнейшими опытами установлено, что уменьшение окраски по мере уменьшения pH в кислой стороне от оптимума связано с различной степенью энолизации образующейся кислоты, т. е. с изменением концентрации соответствующего аниона (виолурата или 2-тиовиолурата). Само же образование соответствующих кислот при действии нитритов на барбитуровую и 2-тиобарбитуровую кислоты при pH ниже оптимальных протекает с большой скоростью и начинает заметно тормозиться только при переходе через оптимальное значение pH.

Все упомянутые результаты получены как в условиях опытов при избытке барбитуровой и соответственно 2-тиобарбитуровой кислот, так и в условиях с избытком нитрита в реакционном растворе. Однако при избытке нитрита все упомянутые закономерности наблюдаются лишь в продолжение сравнительно ограниченного времени взаимодействия. При более длительном воздействии нитритов начинается постепенное исчезновение образовавшихся окрасок в исследуемых растворах, очевидно, в результате окислительных реакций с избыточным нитритом.

Окраски, развивающиеся при воздействии нитрита на барбитуровую и 2-тиобарбитуровую кислоты при постоянном соотношении реагирующих веществ и различных pH, совершенно однородны и обусловлены образованием одной и той же соли. Наоборот, при различных соотношениях реагирующих веществ могут образовываться виолураты и 2-тиовиолураты различного строения, имеющие и различные максимумы поглощения.

---

# СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

**А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова, З. А. Бейноравичуте, Н. А. Симукова, Л. С. Шиловцева, Т. В. Никитина, С. С. Чуранов, П. Д. Решетов, Ю. А. Устынюк**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Ферроцен (дициклопентадиенилжелезо) является ароматическим соединением, легко вступающим в реакции замещения (сульфирование, ацилирование, алкилирование, металлирование и арилирование) в более мягких, чем для бензола, условиях, как показано в работах наших и некоторых иностранных авторов.

Введение заместителей в циклопентадиенильные кольца сильно влияет на реакционную способность ферроценового ядра. Влияние это сказывается как на легкости дальнейшего замещения водородов циклопентадиенильных колец и окисления до производного феррициний-катиона, так и прочности связи железа с циклопентадиенильными кольцами. Характер влияния зависит от степени электрофильности заместителя.

Показано, что ацильная, карбоксильная и сульфогруппа резко снижают способность к дальнейшему замещению водорода циклопентадиенильных колец. Триацетилферроцен и трисульфокислоту ферроцена получить не удается. Резкое снижение активности в реакциях электрофильного замещения наблюдается также у *n*-нитро- и 1,1′-ди (*n*-нитрофенил) ферроцена, которые не удается сульфировать и ацилировать. Несколько труднее ферроцена ацилируется и фенил-ферроцен.

Сравнение констант диссоциации ферроценилфенола и ферроцениланилина с соответствующими производными бифенила показывает, что ферроценил является значительно более сильной, чем фенил, электронодонорной группой и, будучи введенным в бензольное кольцо, является орто-пара-ориентантом.

Алкильные группы, в отличие от арильных, увеличивают реакционную способность ферроценового ядра в реакциях

электрофильного замещения. Так, при ацилировании 1,1'-диметилферроцена наряду с моно- и диацетилдиметилилферроценом образуется триацилированный продукт. При аминометилировании метилферроцена получается диаминометилированный продукт, тогда как ввести две аминометильные группы в ферроцен не удается.

Металлирование 1,1'-диметилферроцена н. амилнатрием происходит в циклопентадиенильные кольца. При действии н. бутиллития 1,1'-диметилферроцен не металлируется в отличие от ферроцена, а метилферроцен образует лишь монометаллированный продукт.

Таким образом, в реакциях электрофильного замещения влияние заместителей в производных ферроцена аналогично влиянию в бензольном ряду.

В гомолитической реакции арилирования арилферроцены арилируются подобно ферроцену, а 1,1'-диацилферроцены разрушаются с образованием не содержащих железа соединений, соответствующих по составу арилазоацетоциклопентадиену. При каталитическом гидрировании этих соединений получаются производные пиразола.

Ртутные производные ферроцена по своей реакционной способности превосходят соответствующие производные бензола и сравнимы с меркурированным тиофеном и фураном, что позволило при их помощи перейти к некоторым производным ферроцена, синтез которых другим путем осуществить не удается (трифенилферроценилметан, ферроценилсульфоны, галоидоферроцены и др.).

---

## КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ ФЕРРОЦЕНА

Н. А. Несмеянов, О. А. Реутов
*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

Впервые получены функциональные производные ферроцен-1,1'-дикарбоновой кислоты: ее хлорангидрид, амид, монометиловый эфир, нитрил, моноамид, мононитрил и ангидрид, имеющий формулу димера:

```
       O     O
       ‖     ‖
       C—O—C
      /       \
    Φ           Φ,
      \       /
       C—O—C
       ‖     ‖
       O     O
```

где $Ф - C_5H_4 - Fe - C_5H_4$

Описаны несколько кислот с общей формулой $Ф \begin{matrix} Y \\ COOH, \end{matrix}$

где $Y = -C_4H_9$, $-C_2H_5$, $-COOCH_3$, $-COCH_3$, $-COC_3H_7$, и некоторые их производные. Просульфирована ферроценкарбоновая кислота и получен ряд производных 1-сульфоферроцен-1'-карбоновой кислоты.

Измерение констант диссоциации ферроценкарбоновых кислот с различными заместителями Y во втором цикле (положение которых было доказано во всех случаях ИК-спектрами, а в некоторых и химическими методами) показало, что электроположительные заместители уменьшают силу кислот, а электроотрицательные увеличивают ее, причем количественно это влияние сравнимо с влиянием тех же заместителей на силу бензойной кислоты из пара-положения.

Таким образом, влияние заместителей передается из одного цикла молекулы ферроцена в другой ее цикл, т. е. ферроцен представляет собой единую ароматическую систему, а не два

разобщенных ароматических цикла. Этот вывод был подтвержден конкурирующим сульфированием эквимолярной смеси ферроцена и ферроценкарбоновой кислоты. В выбранных условиях сульфировался только ферроцен, что говорит о дезактивирующем влиянии карбокси-группы на незамещенный цикл ферроцена.

---

23 Заказ № 1012

# АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНА

**Н. С. Кочеткова, А. Н. Несмеянов**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Впервые осуществлена реакция алкилирования ферроцена галоидными алкилами и олефинами в присутствии безводного хлористого алюминия. Были использованы иодистый, бромистый, хлористый метил, бромистый этил, хлористые изо-пропил, третичный бутил, 2-метил-2-хлорбутан, хлористый бензил, дихлорэтан и олефины — этилен, пропилен, изобутилен. В качестве растворителя использованы избыток галоидного алкила, петролейный эфир (30—80°) или н. гептан. Алкилирование ферроцена приводит к получению смеси моно-, ди- и полизамещенных алкилферроценов.

Таким образом, получены алкилферроцены с первичными ($CH_3$, $C_2H_5$), вторичными ($i$-$C_3H_7$) и третичными ($t$-$C_4H_9$, $t$-$C_5H_{11}$) радикалами, содержащими от одного до пяти алкильных групп на один остаток ферроцена (для продуктов метилирования до 7 метильных остатков на один остаток ферроцена). При использовании в качестве растворителя избытка галоидного алкила при 40—50° получены главным образом полиалкилзамещенные ферроцена и 5—7% моноалкилзамещенных. Подбором соответствующих условий — количества растворителя, температуры и количества катализатора удается получить до 20% моноалкилпроизводных при одновременном выходе дипроизводных 20—25% (растворитель абсолютный н. гептан).

Продукты этилирования ферроцена этиленом и бромистым этилом в н. гептане тождественны.

Разделение изомерных алкилферроценов проводилось путем хроматографирования на безводной окиси алюминия с применением автоматического проточного рефрактометра ПРА-25 системы В. И. Обреимова, В. И. Дианова-Клокова и Е. А. Шибалова.

Все полученные нами диалкилферроцены содержат оба алкильных радикала в одном ядре циклопентадиена. Это подтвер-

ждено исследованием ИК-спектров, а также в отдельных случаях получением пентабромциклопентана при действии брома на соответствующее алкильное производное. Относительное расположение алкильных групп в одном ядре циклопентадиена пока не установлено, однако имеется характерное различие в ИК-спектрах изомерных диалкилферроценов.

Алкилферроцены ($C_1$—$C_5$) обладают обычной аддитивностью молекулярной рефракции. Это согласуется с почти полным тождеством кривых поглощения в ультрафиолетовой области самого ферроцена и его гомологов. «Инкремент ферроцена» (разность найденной молекулярной рефракции и суммы атомных рефракций С и Н) составляет в среднем 13,74.

Разработан новый способ идентификации самого ферроцена и алкилферроценов путем применения способа бумажной хроматографии для солей феррициния и алкилферрициния (растворитель: н. пропиловый спирт — вода).

---

# АЦИЛИРОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

**Н. А. Волькенау, А. Н. Несмеянов, В. Д. Вильчевская**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Изучено ацилирование ферроцена и получен ряд ферроценовых кетонов и кетокислот.

Получение кетонов дало возможность впервые синтезировать индивидуальные алкилферроцены, восстановив кетоны по Клемменсену.

На примере реакции ацилирования нами было предпринято исследование влияния заместителей на реакционную способность ферроценовой системы. Показано, что ацильная группа дезактивирует ферроценовую систему в целом, и, особенно, то циклопентадиенильное кольцо, в котором сама стоит. Две ацетильные группы, стоящие в разных циклопентадиенильных кольцах (1,1′-диацетилферроцен), полностью лишают ферроценовую систему способности к дальнейшему ацилированию. Алкильная группа, напротив, активирует всю систему и, особенно, то кольцо, в котором сама находится.

Вышеприведенные выводы подтверждены исследованием внутримолекулярного ацилирования ферроцена.

Показано, что ферроценовые кетокислоты, полученные путем ацилирования ферроцена ангидридами двухосновных кислот, не способны к циклизации. Однако после восстановления кето-группы образовавшиеся ω-карбоксиалкилферроцены легко претерпевают внутримолекулярное ацилирование в то же циклопентадиенильное кольцо, в котором находится алкильная группа. Хотя, вероятно, при внутримолекулярном ацилировании ферроцена некоторую роль играют пространственные факторы, все же полученные данные согласуются с вышеизложенными выводами.

Исключение представляет *о*-карбоксибензоилферроцен, который циклизуется несмотря на наличие карбонильной группы в циклопентадиенильном кольце.

Исследование ацилирования 1,1′-диалкиферроценов связано с решением вопроса об ориентации при замещении в ряду ферроцена.

Показано, что моноацетилирование 1,1′-диэтилферроцена приводит к смеси 2- и 3-ацетил-1,1′-диэтилферроценов. Эти маслообразные темно-красные вещества отличаются друг от друга своим поведением на хроматографической колонке и своими инфракрасными спектрами. Сравнительно незначительное преобладание одного из изомеров подтверждает предположение, что в ряду ферроцена едва ли можно ожидать четкой ориентации при замещении внутри данного циклопентадиенильного кольца.

---

# ОБ АРОМАТИЧНОСТИ СИДНОНОВ

**В. Г. Яшунский, В. Ф. Васильева**

*(Всес. научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе, Москва)*

Проведено исследование с целью подтверждения правильности отнесения сиднонов — 3-замещенных оксадиаза-(1,2,3)-лона-5:

```
R—N———CH
  |3 (+) 4\
  |        C—O⁻
  |2   1  /
  N———O
```

к ароматическим соединениям небензоидного строения.

На примере пяти сиднонов, три из которых — 3-*п*-этоксифенил-, 3-*м*-хлорфенил- и 3-этилсидноны — синтезированы нами впервые, показано, что эти соединения весьма легко подвергаются сульфированию диоксансульфотриоксидом в дихлорэтане при 20—40°. Сульфокислоты сиднонов выделены в виде бариевых и бензилтиурониевых солей. Свободные сульфокислоты выделены не были, так как при этом превращались в исходные сидноны.

С такой же легкостью протекает меркурирование сиднонов в четвертое положение кольца. В результате обработки сулемой 3-фенил- и 3-*п*-этоксифенилсиднонов выделены соответствующие 4-хлормеркурпроизводные, которые с необычайной легкостью уже в процессе реакции симметризовались в 4,4′-дисиднонмеркурпроизводное. Ацетат ртути дает с 3-фенилсидноном 4-ацетоксисиднон, который при обработке поваренной солью почти целиком превращается в симметричное производное. Таким образом, обнаружено, что сидноны активно вступают в реакции сульфирования и меркурирования, которые так характерны для ароматических соединений.

На ароматический характер углеродного атома в четвертом положении кольца указывает также наличие в ИК-спектре

3-этилсиднона полосы поглощения с частотой, характерной для связи С—Н ароматических соединений. Наряду с этим ИК-спектры сиднонов показывают наличие карбонильной группы, что как будто противоречит ароматической структуре этих соединений.

---

# ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ КЛЕШНЕОБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ И ЖЕЛЕЗА

**Э. М. Брайнина**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Обменные реакции клешнеобразных соединений циркония почти не исследовались. Ранее нами было показано, что при обменном разложении легкодоступного тетраацетилацетоната циркония с другими β-дикетонами или салициловым альдегидом сохраняется восьмикоординационное число для циркония:

$$\left(CH\begin{matrix}\diagup(CH_3)CO\diagdown \\ \diagdown(CH_3)C{=}O\diagup\end{matrix}\right)_4 Zr \rightarrow \left(CH\begin{matrix}\diagup(C_6H_5)CO\diagdown \\ \diagdown(CH_3)C{=}O\diagup\end{matrix}\right)_4 Zr;\quad \left(CH\begin{matrix}\diagup(CH_3)CO\diagdown \\ \diagdown(C_2H_5O)C{=}O\diagup\end{matrix}\right)_4 Zr;\quad \left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup(H)C{=}O\diagdown \\ \diagdown O\diagup\end{matrix}\right)_4 Zr$$

Обменные реакции имеют место и в том случае, когда они сопровождаются изменением координационного числа циркония. Такими являются переходы от тетраацетилацетоната циркония к алкилортоцирконатам под действием спиртов:

$$\left(R\begin{matrix}\diagup O\diagdown \\ \diagdown O\diagup\end{matrix}\right)_4 Zr + R'OH \rightarrow (R'O)_4Zr + R\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$$

$$R' = H\cdot C_4H_9,\ C_6H_5CH_2$$

к монохлорпроизводным клешнеобразных соединений циркония под действием хлористого ацетила:

$$\left(R\langle{}^{O}_{O}\rangle\right)_4 Zr + CH_3COCl \rightarrow \left(R\langle{}^{O}_{O}\rangle\right)_3 ZrCl$$

$R\langle{}^{O}_{O}$ —остаток ацетилацетона или бензоилацетона.

В настоящее время нами показано, что аналогичный обмен проходит при действии спиртов на хлористый триацетилацетонат циркония с образованием монохлортриалкоксициркониев

$$\left(R\langle{}^{O}_{O}\rangle\right)_3 ZrCl + R'OH \rightarrow (R'O)_3ZrCl$$

$R' =$ н. $C_4H_9$, н. $C_3H_7$, н. $C_6H_{13}$, н. $C_7H_{15}$, н. $C_8H_{17}$, н. $C_9H_{19}$.

Этот способ имеет преимущество перед известными методами доступностью исходных веществ и одностадийностью процесса. Наиболее интересной из обменных реакций в ряду клешнеобразных соединений циркония является реакция, обратная диспропорционированию, осуществленная на примерах взаимодействия клешнеобразных соединений циркония с динитратами клешнеобразных соединений циркония в соответствии со схемой

$$\left(R\langle{}^{O}_{O}\rangle\right)_4 Zr + \left(R\langle{}^{O}_{O}\rangle\right)_2 Zr(NO_3)_2 \rightarrow 2\left(R\langle{}^{O}_{O}\rangle\right)_3 ZrNO_3.$$

Обмен динитрата диацетилацетоната циркония с н. пропиловым н. бутиловым спиртами привел к получению первых представителей смешанных соединений циркония, содержащих одновременно клешнеобразные и алкоксигруппы:

$$\left(CH\langle{}^{(CH_3)CO}_{(CH_3)C=O}\rangle\right)_2 Zr(NO_3)_2 + ROH \rightarrow$$

$$\rightarrow (RO)\left(CH\langle{}^{(CH_3)CO}_{(CH_3)C=O}\rangle\right) Zr(NO_3)_2$$

$R =$ н. $C_3H_7$, н. $C_4H_9$, $C_2H_5$.

По аналогии с реакциями, изученными в ряду клешнеобразных соединений циркония, нами были исследованы обменные реакции клешнеобразных соединений железа.

Найдено, что триацетилацетонат железа вступает в обменное разложение с бензоилацетоном и салициловым альдегидом по схеме

$$\left( CH\langle \begin{matrix} (CH_3)CO \\ (CH_3)C{=}O \end{matrix} \rangle \right)_3 Fe + R\langle \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} \rightarrow \left( R\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle \right)_3 Fe$$

$R\langle \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix}$ — бензоилацетон или салициловый альдегид.

Реакции, обратные диспропорционированию, имеют место при взаимодействии клешнеобразных соединений железа с хлорным железом:

$$2\left( R\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle \right)_3 Fe + FeCl_3 \rightarrow 3\left( R\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle \right)_2 FeCl$$

$R\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ —остаток бензоилацетона или ацетилацетона.

# ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИАЛКОКСИТИТАНОКСИДОВ

**О. В. Ногина, А. Н. Несмеянов, Ю. П. Кудрявцев**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Ранее нами были получены диалкоксититаноксиды $(RO)_2SiO$ и показано, что по крайней мере в разбавленных растворах они мономерны (определение молекулярных весов криоскопическим и изопиестическим методами). Отсюда следует, что в их молекулах имеется двойная связь между атомами титана и кислорода. Оказалось возможным провести реакции присоединения к диалкоксититаноксидам тетраалкоксисиланов с образованием молекул, содержащих титан и кремний, по реакциям:

$$(RO)_2Ti{=}O + (R'O)_4Si \rightarrow (RO)_3Ti{-}O{-}Si(OR')_3$$

$$2(RO)_2Ti{=}O + (R'O)_4Si \rightarrow (RO)_2(R'O)Ti{-}O{-}Si(OR')_2{-}O{-}Ti(OR)_2(OR')$$

Исследованы разнообразные химические превращения диалкоксититаноксидов. Установлено, что эти соединения обменивают алкоксильные группы на галоид под действием хлористого ацетила и свободного хлора. При этом получены соединения типа

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{RO}{Cl}\!>\!TiO\cdot CH_3COOC_3H_7;\quad Cl_2TiO\cdot 2ROH.$$

Полученные галоидооксиды также способны присоединять эквимолекулярные количества тетраалкоксисиланов с образованием смешанных титансиланоксанов. Смешанные титансиланоксаны, содержащие хлор, получены также действием четырех-

хлористого кремния на диалкоксититаноксиды. Например:

$$(C_3H_7O)_2\,TiO + SiCl_4 \rightarrow (C_3H_7O)_2\,\underset{\displaystyle Cl}{Ti} - O - SiCl_3.$$

Взаимодействие диалкоксититаноксидов с диалкилдихлорсиланами приводит к получению двухлористого диалкоксититана и диалкилполисилоксана.

Таким образом, найдено, что диалкоксититаноксиды и хлористые алкоксититаноксиды способны присоединять алкоксипроизводные кремния и галогениды кремния. Изученные реакции являются методом синтеза соединений, молекулы которых одновременно содержат атомы титана и кремния.

---

# РЕАКЦИЯ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕЛОМЕРОВ

**Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Белявский**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Реакция теломеризации этилена с четыреххлористым углеродом или хлороформом приводит к получению тетра-(соотв. три-)хлоралканов строения: $Cl(CH_2CH_2)_2CCl_3$ и $H(CH_2CH_2)_n$-$CCl_3$, содержащих нечетное число атомов углерода в молекуле.

Как было показано нами ранее, исходя из α,α,α,ω-тетрахлоралканов, удается осуществить синтез многочисленных соединений разнообразных классов, некоторые из которых приобрели практическое значение в качестве мономеров для получения высокомолекулярных соединений (например, ω-аминоэнантовая, ω-аминопеларгоновая кислоты, δ,δ′-тиодивалериановая кислота и др.).

Синтез соединений четного ряда, исходя из α,α,α,ω-тетрахлоралканов, часто является многостадийным процессом.

Для синтеза полигалоидоуглеводородов, содержащих четное число атомов углерода в молекуле, мы исследовали реакцию теломеризации этилена и тетрахлорэтилена. Имеется краткое патентное указание, что этилен при взаимодействии с тетрахлорэтиленом дает 1,1,2,6-тетрахлоргексен-1.

Наше исследование показало, что в присутствии инициаторов радикальных реакций (перекиси, азосоединения) при нагревании под давлением имеет место реакция теломеризации, которая может быть выражена схемой I:

$$CCl_2 = CCl_2 + nCH_2 = CH_2 \xrightarrow{\text{инициатор}} CCl_2 = CCl\,(CH_2CH_2)_n\,Cl. \qquad (I)$$

В этой реакции тетрахлорэтилен играет роль переносчика цепи реакции, как это видно из схемы II:

$$\text{а)}\ R^{\cdot} + CCl_2 = CCl_2 \rightarrow RCl + CCl_2 = \dot{C}Cl;$$

$$\text{б)}\ CCl_2 = \dot{C}Cl + CH_2 = CH_2 \rightarrow CCl_2 = CClCH_2\dot{C}H_2; \qquad (II)$$

в) $CCl_2 = CClCH_2CH_2^{\cdot} \xrightarrow[CCl_2=CCl_2]{CH_2=CH_2} CCl_2 = CCl\,(CH_2CH_2)_n^{\cdot}$
$CCl_2 = CClCH_2CH_2Cl + CCl_2 = \dot{C}Cl;$

г) $CCl_2 = CCl\,(CH_2CH_2)_n^{\cdot} + CCl_2 = CCl_2 \rightarrow CCl_2 = CCl\,(CH_2CH_2)_nCl +$

$+ CCl_2 = \dot{C}Cl.$

Особенностью этой реакции теломеризации является сравнительно малая реакционная способность тетрахлорэтилена как переносчика цепи реакции, вследствие чего даже при небольших давлениях (20—40 атм.) имеет место образование высших теломеров ($n > 3$) и, по-видимому, продуктов диспропорционирования и рекомбинации образующихся радикалов. Более детальное изучение побочных продуктов этой реакции открывает новые возможности для исследования механизма реакции теломеризации.

Полученные тетрахлоралкены представляют значительный интерес для синтеза.

В качестве примеров химических превращений α,α,β,ω-тетрахлоралкенов приведем следующие:

Нуклеофильные реагенты замещают в тетрахлоралкенах только хлор хлорметильной группы, например, по схеме III:

$$CCl_2 = CCl\,(CH_2CH_2)_n\,Cl + (C_2H_5)_2\,NH \rightarrow CCl_2 = CCl\,(CH_2CH_2)_nN\,(C_2H_5)_2, \quad (III)$$

где $n > 1$.

Электрофильные и радикальные реагенты атакуют только трихлорвинильную группу; так, например, безводная азотная кислота превращает тетрахлоралкены в α,α,ω-трихлоркарбоновые кислоты:

$$Cl\,(CH_2)_n\,CCl = CCl_2 \xrightarrow{HNO_3} Cl\,(CH_2)_mCCl_2CO_2H,$$

где $m = 2,3,4,5,6$.

Ранее кислоты этого строения были труднодоступны и крайне мало изучены.

Действием натрия на ω-диэтиламинотрихлоралкены получены соединения, содержащие тройную связь:

$$(C_2H_5)_2\,N\,(CH_2CH_2)_n\,CCl = CCl_2 \xrightarrow{Na} (C_2H_5)_2\,N\,(CH_2CH_2)_nC \equiv CH,$$

где $n > 1$.

При действии аминов на 1,1,2,4-тетрахлорбутен-1 ($n = 1$) имеет место образование 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3, легко полимеризующегося при стоянии:

$$ClCH_2CH_2CCl = CCl_2 \xrightarrow{(C_2H_5)_2NH} CH_2 = CH - CCl = CCl_2,$$

Этот бутадиен не вступает в обычных условиях в реакцию диенового синтеза в качестве диена, но конденсируется, например, с циклопентадиеном, выступая в качестве диенофила. Таким образом, $\alpha,\alpha,\beta,\omega$-тетрахлоралкены открывают широкие перспективы синтеза соединений четного ряда, дополняя таким образом возможности синтеза с применением ранее изученных реакций теломеризации этилена.

---

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫМИ

**Х. В. Бальян, А. А. Петров**

*(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)*

В серии работ лаборатории А. А. Петрова (с участием К. В. Лэтса, Х. В. Бальяна, Н. А. Разумовой, Ю. И. Херузе, Е. Ю. Шварц, Л. И. Буниной, Л. Л. Черенковой и М. Л. Генусова) было показано, что диеновые углеводороды вступают в реакцию теломеризации с галогенопроизводными аллильного типа в присутствии хлоридов олова, цинка, титана, висмута, железа и т. д. В результате реакции получается смесь теломеров состава $R-(C_nH_{2n-2})_x-Cl$. Низшие представители этого ряда теломеров представляют собой терпеновые хлориды или их гомологи, далее идут сесквитерпеновые хлориды или их гомологи и т. д. Все эти хлориды могут быть переведены гидролизом в соответствующие спирты, а хлориды с первичным атомом хлора реакцией Соммле — в представляющие интерес для парфюмерной и витаминовой промышленности альдегиды, в частности теломер изопрена с его гидрохлоридами — в цитраль.

Исследование влияния внешних факторов (соотношения реагентов, природы растворителя, температуры и глубины теломеризации) показало, что только глубина превращения оказывает существенное влияние на выход низших хлоридов: с увеличением времени воздействия катализатора на реакционную смесь наряду с общим увеличением выхода теломеров резко возрастает содержание в них высших фракций.

Далее показано, что характер теломеризации зависит от природы катализатора. Наиболее полно эта зависимость исследована на примере теломеризации изопрена с его гидрохлоридами. Такие катализаторы, как хлорное олово или хлорный титан, даже при незначительных глубинах процесса дают в большом количестве высшие теломеры. Наоборот, в присутствии хлористого цинка или борфторида цинка получается зна-

чительно меньше высших теломеров. К сожалению, этот эффект имеет своей причиной изомеризацию на этих катализаторах линейных теломеров в циклические, которые уже не обладают реакционным атомом хлора.

Характер теломеризации также сильно зависит от природы галогенопроизводного. Наибольшее количество простых аддуктов $R - C_nH_{2n-2}$—Cl получается в случае третичных или вторичных галогенопроизводных. Реакция с первичными галогенопроизводными идет с образованием значительных количеств высших теломеров. Так, например, гидрохлорид пиперилена дает с дивинилом, изопреном, пипериленом и другими диенами даже при значительных глубинах теломеризации преимущественно простые аддукты. В то же время гидрохлорид изопрена (хлористый пренил) дает в тех же условиях и с теми же углеводородами преимущественно высшие теломеры. Какой-либо ясной зависимости между полярностью или поляризуемостью галогенопроизводных и характером теломеризации обнаружить не удалось.

Отмеченное влияние строения галогенопроизводных на ход реакции теломеризации может быть объяснено участием их в реакции не только как реагентов, но и в качестве регуляторов длины цепей.

Аллильные изомеры хлоридов дают близкие по составу смеси теломеров, причем теломеры образуются за счет обоих возможных изомеров, независимо от того, какой из них взят в реакцию. Эта особенность в реакции теломеризации была объяснена ее ионным характером с промежуточным образованием общего обоим аллильным изомерам катиона с двойственной реакционной способностью. Электрофильная активность оказывается при этом наибольшей у первичного углеродного атома.

Порядок присоединения радикала и галогена к диеновым углеводородам зависит, в первую очередь, от строения последних. Дивинил образует значительно бóльшие количества 1,2-аддуктов, чем его ближайшие гомологи (изопрен, пиперилен).

Влияние строения диена на порядок присоединения галогенопроизводных можно связать с устойчивостью возникающих в процессе теломеризации ионов. Это объяснение подтверждается общностью явления: подмеченная здесь закономерность имеет место и в других реакциях диенов, идущих по ионному механизму.

На примере теломеризации изопрена с его гидрохлоридами показано, что при теломеризации возникают и транс- и цис-формы хлоридов, однако первые преобладают (как и в природных терпеновых спиртах и альдегидах).

Для определения строения теломеров оказались удобными

следующие способы: превращение в альдегиды (К. В. Лэтс, А. К. Шумейко), исчерпывающее гидрирование (превращение в предельные углеводороды) и озонирование. Однозначные данные по строению теломеров в большинстве случаев дают инфракрасные спектры.

Исследование реакции теломеризации диеновых углеводородов с непредельными галогенопроизводными сделало доступным ряд терпеновых и гомотерпеновых хлоридов, спиртов, альдегидов, многие из которых могут найти себе широкое применение в промышленности.

---

# ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ С СИЛАНАМИ В ПРИСУТСТВИИ «ОНИЕВЫХ» КИСЛОТ

**Е. Ц. Чуковская**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Ранее нами было показано, что $CH_3SiCl_2H$, $SiCl_3H$, $(C_2H_5)_3$-$SiH$ и $C_6H_5SiCl_2H$ вступают в реакцию с этиленом в автоклаве под давлением при 270—300° без добавления каких-либо катализаторов или инициаторов реакции с образованием веществ строения $R_mSiCl_{3-m}\ (CH_2CH_2)_nH$.

В настоящее время мы установили, что $(C_6H_5)_3SiH$ также способен вступать в реакцию термической теломеризации с этиленом, давая вещества строения $(C_6H_5)_3Si(CH_2CH_2)_nH$.

Таким образом, показана широкая применимость изученной реакции к разнообразным алкил- и арилхлорсиланам.

Применение реакции термической теломеризации к олефинам, содержащим функциональные заместители, представляет определенные трудности из-за высокой температуры реакции. Поэтому нами исследована возможность применения катализаторов в реакции теломеризации.

Установлено, что в присутствии платинохлористоводородной кислоты этилен и пропилен гладко с количественным выходом присоединяют метилдихлорсилан при комнатной температуре. При этом выяснено, что строение продукта присоединения метилхлорсилана к пропилену, полученного в условиях термической теломеризации, идентично с продуктом, полученным в присутствии платинохлористоводородной кислоты.

Оба продукта имеют строение $CH_3SiCl_2CH_2CH_2CH_3$.

По нашим предварительным данным, применение оловохлористоводородной кислоты дает возможность понизить температуру реакции теломеризации этилена с метилдихлорсиланом до 200°. Полученные теломеры имеют то же строение, что и соединения, полученные в чисто термической теломеризации.

---

## СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ α,α,α,ω-ТЕТРАХЛОРАЛКАНОВ С ЧИСЛОМ АТОМОВ УГЛЕРОДА ОТ 11 ДО 23

**Е. И. Васильева, Ш. А. Карапетян, Н. А. Семенов**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Реакция теломеризации этилена и четыреххлористого углерода дает возможность получать, кроме низших хлоралканов, содержащих 3—9 атомов углерода, также высшие тетрахлоралканы, содержащие 11—27 атомов углерода в молекуле. Найдены условия выделения тетрахлоралкенов с числом атомов углерода от 11 до 23.

Химическая переработка высших хлоралканов приводит к соединениям, которые могут иметь практический интерес. Однако найдено, что методы, разработанные для химической переработки низших тетрахлоралканов, не всегда применимы к высшим хлоралканам вследствие их меньшей реакционной способности, а также меньшей растворимости. В частности, известные методы гидролиза низших тетрахлоралканов в соответствующие хлоркарбоновые кислоты оказались мало пригодными для гидролиза высших тетрахлоралканов.

Установлено, что азотная кислота уд. веса 1,51—1,52 гладко гидролизует в соответствующие карбоновые кислоты высшие тетрахлоралканы. Получены ω-хлоркарбоновые кислоты с числом углеродных атомов в молекуле до 23 включительно.

Разработан метод каталитического дегидрохлорирования высших тетрахлоралканов. Получены трихлоралкены с числом атомов углерода 11, 13, 15 и 17, которые при гидролизе дают соответствующие ω-хлоркарбоновые кислоты.

При аммонолизе ω-хлорундекановой, ω-тридекановой и ω-пентадекановой кислот получены ω-аминокарбоновые кислоты. ω-Аминоундекановая кислота может найти применение для производства синтетических смол и волокна.

Подробно изучены условия гидролиза тетрахлорундекана и аммонолиза хлорундекановой кислоты.

# СИНТЕЗ α-АМИНОКИСЛОТ ИЗ α,α,α,ω-ТЕТРАХЛОРАЛКАНОВ

**Р. Г. Петрова, В. Н. Кост, Т. Т. Сидорова**
*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Легко доступные реакции теломеризации α,α,α,ω-тетрахлоралканы позволили осуществить синтез многочисленных представителей разнообразных классов органических соединений. Нам удалось показать, что α,α,α,ω-тетрахлоралканы являются также интересными исходными веществами для синтеза α-аминокислот с различными заместителями, в частности для синтеза природных α-аминокислот. Так, из 1,1,1,3-тетрахлорпропана были получены фенилаланин, *п*-хлорфенилаланин, серин, изосерин и глютаминовая кислота. Из 1,1,1,5-тетрахлорпентана получены пролин, орнитин, лизин, α-аминоадипиновая, α-аминопимелиновая и α-аминопробковая кислоты.

Осуществить синтез α-аминокислот, исходя из α,α,α,ω-тетрахлоралканов, возможно разнообразными путями. Одним из таких путей, которым были получены перечисленные α-аминокислоты, является следующий: α,α,α,ω-тетрахлоралканы строения $Cl(CH_2CH_2)_n CCl_3$ каталитически или щелочью дегидрохлорируются до α,α,ω-трихлоралкенов строения $Cl(CH_2CH_2)_{n-1}CH_2$-$CH=CCl_2$. Для последних нами разработан одностадийный переход к α-хлоркарбоновым кислотам путем сопряженного присоединения хлора к группе $CCl_2=CH$ в среде сильных кислот. Аммонолиз α-хлоркарбоновых кислот, проведенный почти во всех случаях с применением 25%-ного водного аммиака, привел к получению упомянутых α-аминокислот. Разделение α-аминокислот и хлористого аммония было осуществлено с помощью катионообменных смол.

Предложенный путь синтеза α-аминокислот в отличие от большинства методов, описанных в литературе, осуществляется, минуя стадию наращивания цепи молекулы, используя уже готовый углеродный скелет и функциональные группы α,α,α,ω-тетрахлоралканов. Кроме того, этот путь синтеза α-аминокислот базируется на исключительно доступных исходных веществах, отличается простотой осуществления и высокими выходами продуктов на всех стадиях.

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ МЕНДЕЛЕЕВА

**К. А. Кочешков, Н. И. Шевердина, Т. В. Талалаева, Е. М. Панов, Л. В. Абрамова**

*(Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва)*

В области органических производных элементов часто имел место значительный разрыв во времени между предсказанием и синтезом в индивидуальном состоянии данного класса соединений. Систематически занимаясь вопросами синтеза и характеристики основных классов металлоорганических соединений в их изолированном состоянии (а не в неопределенных смесях и растворах), мы стремились восполнить те «белые места», которые существовали в этом отношении в периодической системе.

Так, пробел в области оловоорганических соединений был восполнен нами в 1929 г. синтезом треххлористого фенилолова $C_6H_5SnCl_3$. Класс $ArPbX_3$ был впервые описан нами в 1952 г. на основе реакции: $Ar_2PbX_2 \rightarrow ArPbX_3 + ArHgX$ (где X — остаток органической кислоты) и совсем недавно нами же (совместно с Лодочниковой) он получен на основе другой независимой реакции: $Ar_2Hg + PbX_4 \rightarrow ArPbX_3 + ArHgX$. В настоящее время нам удалось осуществить для этой цели прямое введение свинца в ядро тиофена, т. е. осуществить впервые прямую реакцию «плюмбирования» органических соединений.

Своеобразное положение создалось во второй группе периодической системы, где были известны арильные соединения $Ar_2Zn$, однако не было ясности в том, что собой представляют ароматические цинкорганические соединения смешанного типа в изолированном состоянии.

Нам удалось впервые на основе реакции диспропорционирования выделить кристаллические цинкорганические соединения в комплексе с эфиром или диоксаном. Были получены, например, фенильные, орто-толильные, пара-толильные соединения

этого класса и т. п. Это белые кристаллические вещества, получаемые обычно с хорошими выходами. Эти же синтезы были распространены нами и на соответствующие алкильные соединения цинка и кадмия. Дозированные растворы этих кристаллических соединений гладко реагируют, например, с хлорангидридами кислот с образованием соответствующих кетонов.

Что касается вопроса об уточнении представлений об основных классах в I группе периодической системы, т. е. изолированных кристаллических литийорганических соединений, то нам удалось развить получение и исследование кристаллических литийорганических соединений, а также их комплексов, особенно с участием бромистого лития и эфира. Здесь нами впервые описаны, например, кристаллические соединения состава $2ArLi \cdot LiBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$, полученные двумя независимыми методами.

Исследование этого класса литийорганических соединений имеет интерес и потому, что оно тесно соприкасается с вопросом о структуре комплексов по Гриньяру.

В последнее время исследование этого класса соединений было распространено нами и на алифатический ряд, например на производные метиллития.

Таким образом, нам удалось восполнить наши представления в области основных классов металлоорганических соединений в периодической системе, а именно для лития, цинка, кадмия, олова и свинца.

---

# СИНТЕЗ АЛКИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПОМОЩИ АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛОВ

**Л. И. Захаркин**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Алюминийтриалкилы в последнее время стали доступными соединениями и некоторые из них производятся в промышленных масштабах. Это позволяет ставить вопрос об их использовании для синтеза металлоорганических соединений. Нами проведены синтезы алкильных производных элементов при помощи алюминийтриалкилов по схеме

$$ЭX_n + AlR_3 \rightarrow ЭR_n + AlX_3$$

Изучено взаимодействие галогенидов бора, фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута, ртути, таллия, олова и свинца, а также ацетатов бора, ртути и свинца с алюминийтриалкилами. Показано, что в ряде случаев синтезы с помощью алюминийтриалкилов имеют преимущества перед магнийорганическим синтезом.

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГАЛОИДАЛКИЛЬНЫХ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Ф. К. Величко**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Дихлорметильные, трихлорметильные и γ,γ-дихлораллильные соединения ртути получены из соответствующих органических иодидов и бромидов взаимодействием с металлической ртутью при освещении УФ-светом.

Вследствие сильного электроноакцепторного влияния трихлорметильной группы связь C — Hg в трихлорметильных соединениях ртути лабильна; трихлорметилмеркургалогениды проявляют в химических реакциях солеобразные свойства, напоминая этим квазикомплексные ртутноорганические соединения. С дифенилдихлорстаннаном и бромистым фенилмагнием трихлорметильные соединения ртути реагируют двойственным образом, образуя наряду с фенилтрихлорметилртутью продукты распада по связи C — Hg.

Дихлорметильные соединения ртути не имеют солеобразного характера и по свойствам более напоминают алкилмеркургалогениды, нежели трихлорметильные соединения ртути. γ,γ-Дихлораллилмеркургалогениды по свойствам сходны со своими аллильными аналогами, однако менее устойчивы, чем последние.

# ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛОВ

О. Ю. Охлобыстин

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Найдено, что алюминийтриалкилы, имеющие алюминий у вторичного углеродного атома, при нагревании изомеризуются в алюминийтриалкилы, имеющие алюминий у первичного углеродного атома. Например,

$$(i - C_3H_7)_3\,Al \xrightarrow{120-130^\circ} (\text{н. } C_3H_7)_3Al.$$

---

## БЕЗОПАСНЫЙ МЕТОД ИЗОМЕРИЗАЦИИ ТРИ-β,β′,β″-ХЛОРЭТИЛФОСФИТА

**Е. Л. Гефтер**

*(Гос. научно-исследовательский и проектный институт промышленности пластических масс, Москва)*

Ди-β,β′-хлорэтиловый эфир β-хлорэтилфосфиновой кислоты (I) и продукты его превращения (II—IV):

$$\underset{\text{I}}{ClCH_2CH_2PO(OCH_2CH_2Cl)_2} \qquad \underset{\text{II}}{ClCH_2CH_2POCl_2}$$

$$\underset{\text{III}}{CH_2=CHPO(OR)_2} \quad \underset{\text{IV}}{CH_2=CHPO(OCH_2CH_2Cl)_2} \quad \underset{\text{V}}{P(OCH_2CH_2Cl)_3}$$

представляют очевидный интерес для промышленности пластических масс, так как с их помощью можно получать полимеры и сополимеры (из III и IV), а также полиэфиры, содержащие фосфор (из II). Однако опасность взрыва, сопровождавшая получение эфира I арбузовской изомеризацией три-β,β′,β″-хлорэтилфосфита (V), делала указанные вещества мало доступными.

Нами разработан метод безопасной изомеризации три-β,-β′,β″-хлорэтилфосфита (V) ведением этого процесса при энергичном перемешивании в присутствии инертных растворителей с подходящими температурами кипения, наилучшим из которых оказался кумол. Перемешивание устраняет возможность местных перегревов, а растворитель регулирует тепловой эффект реакции, делая ее практически безопасной, а также повышает выход эфира I от 40 до 70%.

Применяя такой метод, мы осуществили изомеризацию три-β,β′,β″-хлорэтилфосфита, беря единовременно в реакцию до двух и более килограммов вещества (вместо 90 и 270 г, как было описано раньше). Безопасная изомеризация три-β,β′,β″-хлорэтилфосфита обусловливает возможность получить в любых количествах дихлорангидрид β-хлорэтилфосфиновой кислоты, а также производные β-хлорэтилфосфиновой и винилфосфиновой кислот.

# О РЕАКЦИЯХ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С БОРОФТОРИДАМИ МЕТАЛЛОВ

**В. А. Сазонова, А. Н. Несмеянов**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Недавно описанные новые органические производные бора — тетраарилборные соли — $MBAr_4$ получаются присоединением металлоорганических соединений к триарилбору.

Нами предложен более простой и удобный путь синтеза этих солей — взаимодействие магнийорганических соединений с борофторидами металлов; при этом происходит замена всех атомов фтора на арильные радикалы. Таким путем легко получается тетрафенилборнатрий, в последнее время широко применяющийся в качестве реактива на калий-ион. Эта реакция исследована на целом ряде ароматических магнийорганических соединений. Свойства тетраарилборных солей и, в частности, их растворимость в воде зависят от характера арильного радикала в анионе. Так, например, тетрафенилборнатрий или литий хорошо растворимы в воде и количественно осаждают калий-ион, тогда как тетра (*n*-толил) борлитий может быть уже использован для количественного определения натрия. Устойчивость аммониевых, пиридиниевых тетраарилборных солей также зависит от природы арильного радикала в анионе.

В комплексных солях $LiBAr_4$ теряются характерные свойства литийорганических соединений. Фениллитий, будучи в комплексном соединении, уже не реагирует с оксосоединениями.

Рассмотрены реакции малоустойчивого комплексного металлоорганического соединения — тетрафенилбормеди — с оксосоединениями и показано, что при этом легко и с хорошим выходом идет присоединение фенила к системам типа бензальацетоуксусного эфира и бензальацетилацетона. В отличие от магнийорганических соединений, которые способны присоединяться к α,β-ненасыщенным соединениям и в 1,2- и в 1,4-положения, давая MgBr-алкоголяты и MgBr-еноляты, с тетрафенил-

бормедью присоединение фенила идет только в положение 4; присоединение в положение 1,2 вообще не наблюдается. Все экспериментальные данные по исследованию реакции тетрафенилбормеди с оксосоединениями указывают на радикальный механизм этой реакции.

Аналогично борофторидам калия и натрия с бромистым фенилмагнием реагирует борофторид триэтилоксония с образованием довольно устойчивой соли — тетрафенилбортриэтилоксония, которая легко алкилирует пиридин, давая тетрафенилбор-N-этилпиридиний.

Реакция магнийорганических соединений с борофторидом калия возможна и в гетероциклическом ряду (фуран, сильван, тиофан, селенофен, пиррол, индол). До настоящего времени известно сравнительно мало бороорганических соединений, содержащих гетероциклический радикал. Соединения $Ar_3B$, где Ar — гетероциклический радикал, не описаны до сих пор.

При действии иодистого 2-тиенилмагния на борофторид калия образуется с 36%-ным выходом тетра(2-тиенил)боркалий. В отличие от тетрафенилборкалия соль растворима в воде, осаждает из водных растворов ионы цезия и рубидия и количественно ионы таллия (1). Растворимость соли калия более чем в 10 раз выше, чем соли цезия. Аналогичными свойствами обладает тетра(2-селененил)боркалий. Труднее протекает реакция для кислородсодержащих гетероциклов (фуран, сильван). Тетрафурилбор-анион получен в виде мало растворимой N-этилпиридиниевой соли; 5-иодсильван реагирует с магнием и борофторидом калия с образованием тетра(5,2-метилфурил)боркалия, который в водных растворах осаждает ионы цезия, рубидия и четвертичных аммониевых солей. Пиридиниевые соли с анионом $BAr_4$ оказались пригодными как для перехода к триарилборным, так и тригетероциклилборным соединениям. Достаточно нагреть пиридиниевые соли в спирте, чтобы получить трехзамещенные борные соединения в виде их пиридинатов. Таким образом, получены пиридинаты три(2-тиенил)бора, три(5,2-метилфурил)бора и три(2-селененил)бора.

Бромистый пиррилмагний дает с целым рядом реагентов как С-, так и N-замещенные производные пиррола; в исследуемой нами реакции с борофторидом калия образуется связь N — B и получается тетра(пиррил-1)боркалий. Аналогично протекает реакция с бромистым индолилмагнием.

---

# ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $RCH = NAl(iC_4H_9)_2$

**И. М. Хорлина**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Показано, что продукты присоединения диизобутилалюминийгидрида к нитрилам $RCH = NAl(iC_4H_9)_2$, которые при гидролизе дают альдегиды, при нагревании выше 200° выделяют изобутилен и после гидролиза дают соответствующий амин с высоким выходом:

$$RCH = NAl(iC_4H_9)_2 \xrightarrow{>200^\circ} (\text{продукт реакции}) + C_4H_8 \rightarrow \xrightarrow[HO^-]{H_2O} RCH_2NH_2.$$

Аналогично, при нагревании продуктов присоединения $(iC_4H_9)_2AlH$ к дизамещенным амидам, выделяется изобутилен и после гидролиза образуется соответствующий дизамещенный амин:

$$\left[ R - \underset{}{\overset{N(C_2H_5)_2}{\overset{|}{C}H}} - O - Al(iC_4H_9)_2 \right] \xrightarrow{>200^\circ} [\text{продукт р-ции}] + C_4H_8$$

$$[\text{продукт р-ции}] \xrightarrow{H_2O,\ OH^-} RCH_2N(C_2H_5)_2$$

# ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИЙ РАСПАД ДИАРИЛИОДОНИЕВЫХ И АРИЛДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

**Л. Г. Макарова**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Ранее было показано, что в зависимости от природы аниона диарилиодониевых и арилдиазониевых солей можно осуществить гомолитический или гетеролитический распад этих солей. Борофториды диарилиодониев и арилдиазониев распадаются гетеролитически с генерацией арилкатионов. Гетеролитический характер распада борофторидов диарилиодониев был доказан в реакциях с ониевообразователями в реакциях переэтерификации. Гетеролитический характер распада борофторидов арилдиазониев был доказан в реакциях ориентированного замещения в бензольном кольце, в реакциях присоединения по полярной кратной связи, в реакциях с нитрилами и в реакциях переэтерификации. Разложение борофторидов арилдиазониев было применено для синтеза ароматических соединений олова и таллия.

Нами осуществлен синтез через диазосоединения ароматических соединений германия разложением борофторидов арилдиазониев в присутствии четыреххлористого германия и цинка.

Показано, что присутствие металла — меди превращает гетеролитический распад борофторидов арилдиазониев и диарилиодониев в гомолитический.

# РЕАКЦИИ ДИФЕНИЛБРОМОНИЕВЫХ, ДИФЕНИЛХЛОРОНИЕВЫХ И ТРИФЕНИЛОКСОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Т. П. Толстая, А. Н. Несмеянов, Л. С. Исаева

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Используя гетеролитическое разложение борофторидов арилдиазониев в среде бромбензола, хлорбензола и дифенилоксида, впервые получен ряд диарилбромониевых, диарилхлорониевых и триарилоксониевых солей, представляющих значительный интерес с теоретической точки зрения. Соли диарилбромония и диарилхлорония — вполне устойчивые соединения, хотя и менее устойчивые, чем соответствующие диарилиодониевые соли. Соли трифенилоксония, напротив, необыкновенно прочные вещества с температурой разложения выше 150°. В химическом отношении дифенилбромониевые и дифенилхлорониевые соли аналогичны солям дифенилиодония, являясь превосходными фенилирующими реагентами, способными фенилировать как гомолитически, так и гетеролитически.

Примерами гетеролитического фенилирования являются изученные нами реакции фенилирования галогенидами дифенилбромония и -хлорония в водном растворе нитрита натрия (нитробензол), цианистого калия (бензонитрил), азида натрия (фенилазид) и диэтиламина (диэтиланилин), а также фенилирование пиридина по азоту борофторидами дифенилбромония и -хлорония.

Соли трифенилоксония, в отличие от галогенониевых, а также от триалкилоксониевых солей, очень вяло вступают в реакцию фенилирования. Борофторид трифенилоксония фенилирует сравнительно легко только пиридин (по азоту). Фенилирование же диэтиламина, нитрита и азида натрия требует многочасового кипячения водных растворов и протекает далеко не полностью.

Примерами гомолитического фенилирования солями дифе-

нилбромония и -хлорония служат реакции этих солей со свободными металлами, изученные нами на примере галогенидов и борофторида дифенилбромония.

Галогениды дифенилгалогенониев с металлической ртутью дают соответствующую галоидную фенилртуть с выходом 30—40%. С оловом на холоду они образуют галогениды дифенил- и трифенилолова, выделенные нами в виде соответствующих оксидов. При разложении иодида дифенилбромония такими металлами, как таллий, свинец и висмут, соответствующих металлоорганических соединений не было выделено. Благородные металлы — платина и серебро — катализируют количественный распад иодида дифенилбромония на бром- и иодбензолы. Медь занимает промежуточное положение, вызывая превращение иодида дифенилбромония частично в дифенил, частично в иодбензол.

С борофторидами дифенилбромония и -хлорония картина получается обратная. Они не разлагаются металлической ртутью, магнием, серебром и платиной ни на холоду, ни при кипячении в ацетоне. Медь уже на холоду вызывает разложение борофторида дифенилбромония, приводящее к образованию дифенила. При взаимодействии с таллием, оловом, свинцом и висмутом борофториды дифенилгалогенониев образуют соответствующие металлоорганические соединения с выходами порядка 10—15%.

Рассмотренные отношения солей дифенилбромония к металлам идентичны с результатами реакций с этими металлами, с одной стороны, солей диазония, а с другой стороны, солей дифенилиодония. Таким образом, диазометод А. Н. Несмеянова теперь может быть дополнен методами синтеза металлоорганических соединений через другие ониевые соединения.

Что касается трифенилоксониевых солей, то ни борофторид, ни галогениды не реагируют с металлической ртутью, медью и таллием. Устойчивость катиона трифенилоксония по отношению к металлам проявляется также в том, что он остается неизменным и при попытках разложения двойных солей галогенидов трифенилоксония с галогенидами ртути, таллия, висмута, сурьмы и олова порошками металлов (Cu, Fe, Bi, Sb, Sn).

Предложен механизм реакции галогенониевых солей с металлами, который включает переходный комплекс с металлом, содержащий катион дифенилгалогенония в ковалентной форме (в этом случае центральный атом галогена расширяет свой октет до децета).

---

# ПОЛУЧЕНИЕ ВИСМУТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕРЕЗ БОРОФТОРИДЫ ДИАЗОНИЯ

Л. С. Исаева, А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Борофториды диазония в синтезе металлоорганических соединений дают хорошие результаты в тех случаях, где применение других диазосоединений (например хлоридов диазония или двойных диазониевых солей с галогенидами металлов) не приводит к цели или дает меньшие выходы.

Нами показано, что при разложении теми же металлами борофторида дифенилбромония тоже образуются соответствующие металлоорганические соединения. Установлено, что при взаимодействии борофторида дифенилбромония с металлическим висмутом образуется трифенилвисмут с выходом около 10%. Последнее обстоятельство навело на мысль использовать для синтеза висмуторганических соединений борофториды арилдиазониев.

Действительно, при разложении борофторида фенилдиазония (в ацетоне) свежевосстановленным металлическим висмутом и последующем диспропорционировании аммиаком был получен трифенилвисмут с выходом 70%. Этим методом синтезированы с выходами 50—60% в зависимости от радикала следующие висмуторганические соединения: трифенилвисмут, три-*о*-толилвисмут, три-*м*-толилвисмут, три-*п*-толилвисмут, три-*п*-бромфенилвисмут, три-*п*-хлорфенилвисмут, три-*п*-карбэтоксифенилвисмут, три-*п*-этоксифенилвисмут, три-*о*-нитрофенилвисмут, три-*м*-нитрофенилвисмут, три-*п*-нитрофенилвисмут.

В области ароматических висмуторганических соединений этот метод может конкурировать с методом, основанным на применении реактива Гриньяра, так как, во-первых, в ряде случаев предложенный метод дает лучшие выходы, а во-вторых, он позволяет получать висмуторганические соединения с такими заместителями в ядре, как нитро- и карбэтоксильная группы,

совершенно недоступные синтезу через магнийорганические соединения.

Описываемый метод имеет преимущества и перед методом разложения двойных диазониевых солей с треххлористым висмутом, давая во многих случаях более высокие выходы висмуторганических соединений.

Указанные обстоятельства, наряду с простотой выполнения синтеза, позволяют считать предлагаемый метод удобным путем получения ароматических висмуторганических соединений.

---

# СИНТЕЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕРЕЗ СОЛИ ИОДОНИЯ

**О. А. Птицына, О. А. Реутов**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

Найдено, что соли иодония, подобно солям диазония, способны образовывать с хлоридами тяжелых металлов двойные соли и могут быть использованы для синтеза металлоорганических соединений.

Оловоорганические соединения образуются с выходом 40—80% при разложении хлоридов диарилиодония оловом в присутствии безводного двухлористого олова. Этим методом получены соединения типа $Ar_2SnX_2$ (где Ar — фенил, *n*-толил, *n*-хлорфенил, *n*-бромфенил, *n*-иодфенил, *n*-анизил).

Разработан общий метод синтеза ртутноорганических соединений типа ArHgX. Последние образуются с выходом 50—75% при разложении хлоридов диарилиодония металлической ртутью в кипящем ацетоне. Реакция изучена на примере следующих радикалов: фенил, *n*-толил, *n*-хлорфенил, *n*-бромфенил, *n*-анизил, *м*-карбоэтоксифенил и *м*-нитрофенил.

Изучено также разложение двойной соли хлористого дифенилиодония и сулемы в разных растворителях (вода, ацетон, спирт) различными металлами (ртуть, цинк, железо, медь и серебро). Наилучший выход (70%) фенилмеркурхлорида достигается при разложении двойной соли ртутью в воде. Использование в качестве металла-восстановителя железа изменяет направление реакции; в этом случае образуется главным образом дифенил-ртуть (40%).

Разложение смеси хлоридов диарилиодония и треххлористой сурьмы порошком сурьмы в ацетоне может служить общим методом синтеза сурьмяноорганических соединений. Образуется смесь соединений следующих типов: $Ar_2SbX$, $Ar_2SbX_3$ и $Ar_3SbX_2$, суммарный выход которых составляет 50—70%.

Висмуторганические соединения получаются в условиях, аналогичных образованию сурьмяноорганических соединений.

Единственным продуктом реакции является триарилвисмут. Висмуторганические соединения получаются с выходом 30—40%.

Как в случае сурьмяноорганических, так и в случае висмуторганических соединений реакция изучена на примере следующих радикалов: фенил, *п*-толил, *п*-хлорфенил, *п*-бромфенил, *п*-иодфенил.

Таллийорганические соединения получаются через соли иодония с невысоким выходом (5—10%).

Свинцовоорганические соединения образуются только при разложении борфторидов диарилиодония порошком свинца.

Особый интерес представляет разложение несимметричных солей диарилиодония типа $Ar(Ar')ICl$ порошками металлов. Из двух радикалов на металл переходит наиболее электроотрицательный. Реакция изучена на примере синтеза олово-, ртутно- и висмуторганических соединений. При разложении борфторидов несимметричных диарилиодониев наблюдается аналогичная закономерность.

# РЕАКЦИИ ПЕРФТОРВИНИЛМАГНИЙГАЛОГЕНИДОВ

**И. Л. Кнунянц, Р. Н. Стерлин**

*(Военная академия химической защиты им. К. Е. Ворошилова, Москва)*

В 1956 г. Парк показал, что перфторвинилиодид реагирует при 0° в эфирном растворе с Mg, активированным иодом. Образование при этом $CF_2 = CFMgJ$ было доказано им лишь получением трифторэтилена при обработке реакционной массы кислотой.

Одновременно с Парком нами было показано, что, активируя магний этилбромидом и осуществляя реакцию в эфире при —30 — —20°, можно достигнуть образования магнийорганического соединения этого типа практически с количественным выходом. Разлагая реакционную массу разбавленной серной кислотой, нам удалось выделить до 70% трифторэтилена. Перфторвинилбромид и перфторвинилхлорид в тех же условиях не реагируют с магнием. Однако в среде тетрагидрофурана (даже без активирования Mg) магнийорганическое соединение образуется с выходом до 45%. По-видимому, указание Хассельдина о том, что увеличение основности растворителя способствует образованию $R_FMgJ$ за счет стабилизации его в виде комплекса типа

$$\begin{matrix} R_F \\ J \end{matrix} \!\!> Mg \begin{matrix} \leftarrow OR_2 \\ \leftarrow OR_2 \end{matrix}$$

, является справедливым.

Доказательство образования нового типа магнийорганических соединений было найдено в реакциях $CF_2 = CFMgJ$ с углекислотой и другими карбонильными соединениями. В результате обработки $CF_2 = CFMgJ$ в эфирном растворе при —40° твердой углекислотой с последующим разложением реакционной массы раствором $2N$ серной кислоты была получена перфторакриловая кислота с выходом около 50% от теоретического, ранее синтезированная чрезвычайно сложным многостадийным путем по Хенне. Обработкой эфирного раствора перфторакриловой кислоты рассчитанным количеством диазометана получен метиловый эфир перфторакриловой кислоты. Последний при жестком облучении был превращен в твердый про-

зрачный термостойкий полимер. Эти нового типа магнийорганические соединения легко реагируют с альдегидами и кетонами. Образующиеся в первый момент вторичные и третичные спирты типа $RCH(OH)CF{=}CF_2$ и $RR'C(OH)CF{=}CF_2$ чрезвычайно быстро самопроизвольно превращаются во фторангидриды замещенных кротоновой и коричной кислот:

$$C_6H_5{-}CHO \xrightarrow{CF_2=CFMgJ} \left[ C_6H_5{-}CH(OH){-}CF{=}CF_2 \right] \longrightarrow C_6H_5{-}CH{=}CF{-}C{\lt}^{O}_{F}$$

$$(CH_3)_2CO \xrightarrow{CF_2=CFMgJ} \left[ (CH_3)_2C(OH){-}CF{=}CF_2 \right] \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CF{-}C{\lt}^{O}_{F}$$

$$(CH_3)_2CHCH_2CHO \xrightarrow{CF_2=CFMgJ} \left[ (CH_3)_2CH{-}CH_2{-}CH(OH){-}CF{=}CF_2 \right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2CH{-}CH_2{-}CH{=}CF{-}C{\lt}^{O}_{F}$$

Строение выделенных продуктов было подтверждено превращением их в соответствующие кислоты, их эфиры и амиды. Эта аллильная перегруппировка в ряду замещенных перфторвиниловых спиртов, по-видимому, проходит через 4-членное переходное состояние, в котором внутримолекулярный переход гидроксила определяется положительным зарядом конечного углеродного атома перфторвинильного радикала:

$$\left[ (CH_3)_2\overset{}{C}{-}CF{=}CF_2 \;\; \overset{\delta-}{OH} \dashrightarrow \overset{\delta+}{CF_2} \right] \xrightarrow{-HF} (CH_3)_2C{=}CF{-}C{\lt}^{O}_{F}$$

Скорость перегруппировки существенно зависит от электрохимического характера радикалов, находящихся при карбинольном атоме углерода. В случае достаточно сильного электрононагнетающего действия последних (2 метила, изобутил и др.) атом кислорода гидроксильной группы мгновенно атакует положительно поляризованную метиленовую группу, и промежуточно образующийся карбинол выделить не удается; естественно, что описываемая перегруппировка облегчается образованием системы сопряженных связей.

В случае только одной метильной группы у карбинольного атома углерода представляется возможным выделить метилперфторвинилкарбинол в чистом виде. Однако при хранении и этого карбинола наблюдается медленное превращение его во фторангидрид α-фторкротоновой кислоты.

Таким образом, нами показано, что перфторвинилмагнийгалогениды представляют собой новый тип истинных Mg-органических соединений, который может быть с успехом использован в препаративной химии для ведения перфторвинильного остатка.

---

# ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ МАГНИЙБРОМЭТИЛОМ И СОЛЯМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

**Ван Фо-сун, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский**

*(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)*

В литературе существует мнение, что взаимодействие магнийорганических соединений с солями тяжелых металлов протекает через стадию образования свободных радикалов. Такой точки зрения придерживаются, в частности, Джильмен и Караш, которые изучали взаимодействие различных магнийорганических соединений с солями титана, кобальта, марганца и др. Этот вопрос представляет интерес в связи с использованием реакции подобного типа для инициирования процесса полимеризации. С целью выяснения механизма рассматриваемой реакции нами изучено взаимодействие магнийбромэтила с солями титана и кобальта. Найдено, что этан и этилен образуются при этом в эквивалентных количествах. Показано также, что присутствие акцепторов свободных радикалов, а именно окиси азота (в случае солей титана) и стирола или α-метилстирола (в случае хлористого кобальта) не снижает выхода этана и этилена. Этот факт установлен для различных концентрационных условий при работе в температурных пределах от 20 до 100° для солей титана и от —55 до +40° для хлористого кобальта.

Указанные наблюдения приводят к заключению об отсутствии радикальных стадий в процессе взаимодействия магнийгалогеналкилов и солей титана и кобальта, по крайней мере, в изученном нами температурном интервале.

---

# ТАУТОМЕРИЯ ТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

**С. Т. Иоффе, Ю. Н. Шейнкер**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва; Всесоюзный научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе, Москва)*

Таутомерное равновесие тиокарбоновых кислот

$$\underset{\text{I}}{RC(=O)-\text{I}} \rightleftarrows \underset{\text{II}}{RC(=S)-OH}$$

в полярных растворителях изучалось спектральными методами рядом авторов. Было показано, что во всех случаях равновесие смещено в сторону формы I. Равновесие тиокарбоновых кислот в неполярных средах не изучалось. В докладываемой работе проведено исследование таутомерного равновесия этих кислот в бензоле и хлорбензоле методом, позволяющим определить константы протолиза кислот акцептором протона — основанием кристаллического фиолетового. Как было показано одним из нас ранее, реакция нейтрализации кислот этим основанием в апротных растворителях с низкой диэлектрической постоянной приводит к образованию ионных пар, которые не диссоциируют. Соблюдение зависимости Бренстеда позволяет использовать константы протолиза, полученные ранее описанным методом, для определения констант таутомерного равновесия в неводных средах. В качестве стандартных веществ для построения прямых использовались для формы I — нетаутомерные дитиокарбоновые кислоты, для формы II — карбоновые кислоты. Было изучено таутомерное равновесие ряда алифатических и ароматических тиокарбоновых кислот, содержащих различные заместители в бензольном кольце. В подавляющем большинстве случаев равновесие, как и в полярных растворителях, оказалось практически нацело смещенным в сторону фор-

мы I. В некоторых случаях, при наличии ориентантов II рода (нитрогруппа), наблюдается появление формы II, которую удается количественно оценить.

Все полученные результаты подтверждены спектральными данными, причем показано влияние заместителей на положение таутомерного равновесия.

---

## ТИОКИСЛОТЫ ФОСФОРА И ИХ ТАУТОМЕРИЯ

**Т. А. Мастрюкова**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

В проблеме таутомерии важное место занимает вопрос о зависимости положения равновесия от строения таутомерных форм. Большой фактический материал, накопленный в этой области, имеет чаще всего лишь качественный характер.

С установлением основных закономерностей таутомерного равновесия как кислотно-основного появилась возможность оценки количественного влияния строения на положение таутомерного равновесия с использованием уравнения Гамметта.

Объектом исследования явились тиокислоты фосфора, для которых можно было предполагать наличие двух таутомерных форм:

$$\begin{matrix} А & & S \\ & >P\!\!\!\!\diagup\!\!\!\!\diagdown & \\ Б & & OH \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} А & & SH \\ & >P\!\!\!\!\diagup\!\!\!\!\diagdown & \\ Б & & O \end{matrix}$$

Разработаны методы получения кислот упомянутого типа, где «А» и «Б» — алкил-, арил-, алкокси-, арокси радикалы, при А = Б и А ≠ Б, и изучены некоторые свойства как самих кислот, так и их солей. Установлено, что кислоты таутомерны, причем на положение таутомерного равновесия оказывает существенное влияние растворитель.

Для установления количественной связи между строением и положением равновесия таутомерных форм тиокислот фосфора предложен метод, основанный на изучении зависимости эффективных констант ионизации таутомерных смесей от констант σ. Отклонение экспериментальной кривой от линейной зависимости характеризует наличие таутомерии; по величине отклонения может быть вычислена величина константы таутомерного равновесия по формуле $K_T = 10^a - 1$.

Указанным методом определены константы таутомерного равновесия ряда тиокислот фосфора в водной и спиртовой средах и установлена зависимость таутомерного равновесия от констант σ.

# ИМИДЫ КИСЛОТ ФОСФОРА

**В. А. Гиляров**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Изучение имидов кислот фосфора общей формулы $(RO)_3P = NR'$ позволяет сделать некоторые выводы о реакционной способности $\equiv P = N$-группы в зависимости от заместителя R′. Эти данные необходимы для изучения таутомерии α-замещенных диалкиламидофосфитов

$$(RO)_2P - NHR' \rightleftarrows (RO)_2P\begin{matrix} \diagup NR' \\ \diagdown H \end{matrix},$$

одна из таутомерных форм которых содержит группировку $\equiv P = N$—. Рассмотрение инфракрасных спектров поглощения имидофосфатов и имидофосфинатов позволило высказать предположение об отнесении поглощения в области 1325—1385 $см^{-1}$ к группе $\equiv P = N$— в рассмотренных веществах.

Расширена область применения реакций триалкилфосфитов с азидами — с метилазидом, азидами диалкилфосфорных кислот с азидом метансульфокислоты. При реакции триалкилфосфитов с азотистоводородной кислотой образуются триалкилимидофосфаты $(RO)_3P = NH$, легко превращающиеся при нагревании в диалкил(N-алкил) имидофосфаты.

На основании реакций с галоидными алкилами, сероуглеродом и водой и другими веществами показано возрастание устойчивости $\equiv P = N - R'$-группы в ряду $\equiv P = N - H$; $\equiv P = N - Alk$; $\equiv P = N - Ar$; $\equiv P = N - P(O)(OR)_2$ (или $\equiv P = N - SO_2CH_3$).

# ДИАРИЛФОСФИТЫ, ИХ СВОЙСТВА И ТАУТОМЕРИЯ

**Ю. М. Поликарпов**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Диарилфосфиты проявляют таутомерию диадного типа:

$$\underset{\text{I}}{(ArO)_2P(=O)H} \rightleftarrows \underset{\text{II}}{(ArO)_2P-OH}$$

В отличие от диалкилфосфитов форма II обнаруживается характерными реакциями присоединения по свободной электронной паре атома фосфора.

Диарилфосфиты и их натриевые соли обнаруживают двойственную реакционную способность, давая два ряда производных (присоединяя реагенты по атому фосфора или кислорода).

---

# О СКОРОСТИ АРБУЗОВСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

**А. И. Разумов, Н. Н. Банковская**

*(Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова)*

Изучена скорость арбузовской перегруппировки на этиловых эфирах фосфористой, этил- и диэтилфосфинистых кислот. Было установлено, что замещение одной этоксильной группы на этильную в эфирах фосфористой кислоты вызывает ускорение реакции в 100 раз, а замещение двух групп — в 1200 раз. Было показано, что следы органического основания (амина) вызывают замедление скорости перегруппировки эфиров фосфористой кислоты почти в 2 раза.

Высказано соображение о причине различной скорости перегруппировки. Существенное значение для скорости перегруппировки имеет структура эфира, содержащего 3-валентный фосфор. Одним из определяющих факторов является влияние заместителей фосфора на его неподеленную пару электронов.

# О НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ВИДАХ ПЕРЕГРУППИРОВКИ АРБУЗОВА

**В. А. Кухтин, Г. Х. Камай**

*(Казанский филиал научно-исследовательского кино-фотоинститута)*

Перегруппировка Арбузова, открытая 50 лет назад, широко изучена на многочисленных примерах взаимодействия галоидных алкилов с фосфитами:

$$(RO)_3P + R'Hal \rightarrow (RO)_3P\begin{smallmatrix} R' \\ Hal \end{smallmatrix} \rightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P} - R' + RHal.$$

Наши работы показали, что в перегруппировку Арбузова могут вступать и некоторые другие реагенты, не содержащие галоида: органические кислоты, ангидриды органических кислот, α,β-непредельные альдегиды и кислоты, причем при взаимодействии с α,β-непредельными альдегидами и кислотами реакция протекает через стадию образования промежуточного продукта:

$$(RO)_3P + CHR' = CR'' - C\begin{smallmatrix} O \\ X \end{smallmatrix} \rightarrow (RO)_3P\begin{smallmatrix} O - C - X \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; CR'' \\ CHR' \end{smallmatrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}CHR'CR'' = C\begin{smallmatrix} OR \\ X \end{smallmatrix}$$

Продолжая исследования, мы нашли, что диацетил и другие дикетоны реагируют с триалкилфосфитами (например, триамилфосфитами) по схеме

$$(RO)_3P + R'-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-R'' \rightarrow (RO)_3\overset{}{P}\langle\begin{smallmatrix} O-C-R' \\ \parallel \\ C-R'' \end{smallmatrix}\rangle O \;(\mathrm{I}) \rightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\parallel}}{P}OC(R')=C(R'')OR \;(\mathrm{II})$$

Промежуточный продукт реакции I удалось выделить в химически чистом виде и изучить некоторые его свойства. Установлено, что аналогичным образом взаимодействует с диацетилом и этиловый эфир этилфосфинистой кислоты. Изучение процессов превращения промежуточного продукта I в конечный продукт II позволяет сделать некоторые выводы о закономерностях второй фазы этого вида арбузовской перегруппировки.

Изучено взаимодействие фосфитов с хинонами. При взаимодействии триалкилфосфитов с *п*-бензохиноном реакция протекает следующим образом:

$$O=C_6H_4=O + P(OR)_3 \rightarrow RO-C_6H_3(-\underset{\underset{O}{\parallel}}{P}(OR)_2)-OH$$

Изучен механизм реакции и свойства получающихся в результате этой реакции продуктов.

На основании полученных нами экспериментальных результатов, а также на основании работ некоторых других авторов предложено новое, более широкое толкование перегруппировки Арбузова и рассмотрены основные виды этой перегруппировки.

# СИНТЕЗ ДИАЛКИЛТИОФОСФИНОВЫХ И ДИАЛКИЛДИТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

**А. Э. Шипов**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Разработан общий метод синтеза диалкилтиофосфиновых кислот, заключающийся в реакции диалкилфосфитов с реактивами Гриньяра с последующим присоединением серы:

$$(RO)_2P(O)H \xrightarrow{R'MgX} \left(R'_2P-OMgX\right) \xrightarrow{S} \left(R'_2P(S)OMgX\right) \xrightarrow{HCl} R'_2P(S)OH$$

Строение полученных кислот было доказано на примере дипропилтиофосфиновой кислоты, которая была встречно синтезирована следующим образом:

$$(C_4H_9O)_2PCl \xrightarrow[-60^\circ]{C_3H_7MgBr} (H_9O)(C_4H_9O)P-C_3H_7 \xrightarrow{C_3H_7Br}$$

$$\rightarrow (C_3H_7)_2P(O)OC_4H_9 \xrightarrow{PC_5} (C_3H_7)_2P(O)Cl \xrightarrow{P_2S_5}$$

$$\rightarrow (C_3H_7)_2P(S)Cl \xrightarrow[C_2H_5OH]{NaOH} (C_3H_7)_2P(S)ONa \xrightarrow{HCl} (C_3H_7)_2P(S)OH$$

На основе диалкилтиофосфиновых кислот был разработан препаративный метод синтеза диалкилдитиофосфиновых кислот, заключающийся в хлорировании монотиокислот пятихло-

ристым фосфором с последующей реакцией получаемых хлорангидридов с гидросульфидом натрия:

$$R_2P(S)OH \xrightarrow{PCl_5} R_2P(S)Cl \xrightarrow{NaSH} R_2P(S)SNa \xrightarrow{HCl} R_2P(S)SH$$

# ВИНИЛФОСФИНОВАЯ КИСЛОТА И НЕКОТОРЫЕ ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

**Т. Я. Медведь**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Найдено, что дихлорангидрид винилфосфиновой кислоты может быть легко получен путем каталитического дегидрохлорирования хлорангидрида β-хлорэтилфосфиновой кислоты. Гидролизом хлорангидрида получена винилфосфиновая кислота. Синтезирован ряд эфиров и амиды винилфосфиновой кислоты. Реакцией хлорангидрида винилфосфиновой кислоты с пятисернистым фосфором получен хлорангидрид винилтиофосфиновой кислоты и из него — некоторые ее производные. Хлорангидриды винилфосфиновой и винилтиофосфиновой кислот могут явиться базой для синтеза разнообразных производных этих кислот, в том числе исходных для химии полимеров.

---

# ЭФИРЫ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ

**Е. Н. Цветков**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

С целью экспериментального обоснования гипотезы о возможности существования нового вида диадной таутомерии фосфорорганических производных — таутомерии эфиров алкилфосфинистых кислот.

$$(RO)_2PCHR'R'' \rightleftarrows (RO)_2P\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup CR'R'' \\ \diagdown H \end{matrix}$$

синтезированы диэтиловый и дибутиловый эфиры циклопентадиенилфосфинистой кислоты взаимодействием соответствующих диалкилхлорфосфитов с бромистым циклопентадиенилмагнием.

Свежеперегнанный дибутиловый эфир циклопентадиенилфосфинистой кислоты (форма А) при стоянии изменяет удельный вес и показатель преломления и превращается в форму В, которая имеет тот же элементарный состав и тот же молекулярный вес. Форма А при перегонке переходит в форму Б.

В химических реакциях (арбузовская перегруппировка, присоединение серы, диеновый синтез) обе формы ведут себя аналогично и дают одни и те же продукты. Гидрирование формы·А приводит к дибутиловому эфиру циклопентилфосфинистой кислоты; при гидрировании формы Б наряду с эфиром циклопентилфосфинистой кислоты выделено также вещество, соответствующее по составу гидрированному продукту димеризации дибутилового эфира циклопентадиенилфосфинистой кислоты.

Изученные свойства могут быть объяснены как таутомерным превращением, так и процессом димеризации.

---

# ОБ ЭФИРАХ АЛКИЛАРСИНИСТЫХ И АЛКИЛТИОАРСИНИСТЫХ КИСЛОТ

**Г. Х. Камай**

*(Казанский химико-технологический институт С. М. Кирова)*

Проведены дальнейшие исследования в области эфиров кислот трехвалентного мышьяка.

Алкильные эфиры алкиларсинистых кислот были синтезированы главным образом взаимодействием окиси алкиларсина или окиси диалкиларсина со спиртами, а в некоторых случаях — взаимодействием алкилдихлорарсина или алкилдииодарсина со спиртами в присутствии безводного пиридина. Алкильные эфиры алкилтиоарсинистых кислот были получены аналогичными методами.

Синтезированные эфиры представляют собой бесцветные жидкости, обладающие неприятным навязчивым запахом. Они хорошо растворимы во многих органических растворителях, сравнительно легко гидролизуются водой. Первые представители эфиров алкиларсинистых кислот легко окисляются на воздухе.

Эфиры алкиларсинистой, а также диалкиларсинистой кислот реагируют с хлористой медью; при взаимодействии ряда эфиров алкиларсинистых кислот с сулемой получены хорошо кристаллизующиеся соли.

Галоидные алкилы не реагируют с алкильными эфирами алкиларсинистых кислот. С некоторыми эфирами диалкил-, алкилариларсинистых кислот иодистый метил образует ониевые соли общего типа

$$\left[\begin{matrix}Alk & & OR\\ & \overset{+}{As} & \\ Ar & & CH_3\end{matrix}\right]J^-$$

Эфиры алкилтиоарсинистых кислот медленно реагируют при комнатной температуре с иодистым метилом с образованием иодистого диметилалкилсульфония по схеме:

$$Alk-As\begin{matrix}SR\\SR\end{matrix} + 4CH_3J \rightarrow AlkAsJ_2 + 2\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\overset{+}{S}-Alk\right]J^-$$

Галоидоангидриды органических кислот реагируют с эфирами алкиларсинистых и алкилтиоарсинистых кислот с образованием соответствующих галоидарсинов и эфиров органических кислот.

Ангидриды кислот способны вступать в реакцию с эфирами алкиларсинистых кислот по схеме:

$$AlkAs\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix} + 2\begin{matrix}CH_3-CO\\CH_3-CO\end{matrix}>O \rightarrow AlkAs\begin{matrix}OCOCH_3\\OCOCH_3\end{matrix} + 2CH_3-COOR$$

$$AlkAs\begin{matrix}SR\\SR\end{matrix} + 2\begin{matrix}CH_3-CO\\CH_3-CO\end{matrix}>O \rightarrow AlkAs\begin{matrix}OCO-CH_3\\OCO-CH_3\end{matrix} + 2CH_3-COSR$$

Эфиры алкиларсинистых кислот реагируют с α,β-непредельными кислотами:

$$AlkAs\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix} + 2CH_2=\underset{CH_3}{C}-COOH \begin{cases}\nearrow Alk-As\begin{matrix}OCO\overset{CH_3}{C}=CH_2\\OCO\underset{CH_3}{C}=CH_2\end{matrix} + 2ROH\\ \searrow 2CH_2=\underset{CH_3}{C}-COOR + Alk-As\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{cases}$$

$$2CH_2=\underset{CH_3}{C}-COOR \downarrow (CH_2=\underset{CH_3}{C}-COOR)_n \qquad Alk-As\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \downarrow Alk-\underset{\|O}{As}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Впервые вычислено значение атомной рефракции для изученных соединений мышьяка. Установлено, что в пределах одного класса мышьяковистых соединений атомная рефракция мышьяка остается постоянной.

Изучена полимеризация и сополимеризация аллиловых эфиров алкил-, диалкил- и алкилфениларсинистых кислот между собою и с метилметакрилатом.

Установлено, что алкильные эфиры этилтиарсинистой кислоты обладают некоторой инсектицидной активностью.

# ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСОНЫ

**Т. Я. Медведь, В. С. Балабуха, Г. К. Козлова, Е. А. Миронова, Л. И. Тихонова**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

Испытаны комплексообразующие свойства некоторых аминоалкилфосфиновых кислот, полученных ранее, а также синтезирована и исследована группа этилендиаминобисфосфиновых кислот. Последние были получены реакцией альдегидов или кетонов с этилендиамином и диалкилфосфитом. Карбометилированием этилендиаминобисметилфосфиновой кислоты формальдегидом и цианистым натрием в щелочной среде синтезирована этилендиаминобисметилфосфиновобисуксусная кислота. Синтезированы также некоторые иминоалкилдиуксусные кислоты.

Комплексообразующая способность аминоалкилфосфиновых кислот проверялась хроматографическим методом. Найдено, что аминоалкилфосфиновые кислоты обладают комплексообразующими свойствами, превосходящими свойства соответствующих аминокарбоновых кислот.

# О ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЗАТРУДНЕНИЯХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ФОСФИТОВ ИЗ ТРЕТИЧНЫХ СПИРТОВ

**В. К. Хайруллин**

*(Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова)*

Проведенное нами изучение реакций хлорзамещенных третичных спиртов, таких, как ацетонхлороформ, 1-трихлорметилциклогексанол-1 при непосредственном действии с треххлористым фосфором или в присутствии органических оснований, связывающих хлористый водород, показало, что полных эфиров фосфористой кислоты не получается. Не удалось получить полных фосфитов также из хлорзамещенных триметилкарбинола и трифенилкарбинола. Однако ацетон-циангидрин с другими третичными спиртами дает смешанные фосфиты.

Показано, что в случае циклических эфиров возможно получить смешанные фосфиты с тремя третичными радикалами вида:

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C—O \\ | \quad\quad \rangle POCR_3. \\ (CH_3)_2C—O \end{matrix}$$

Однако при действии бензпинакона на дихлорангидрид третичноалкилфосфористой кислоты фосфитов не получается.

На образование фосфитов влияют различные факторы, из которых реакционная способность и пространственная возможность являются главными. Произведенные нами упрощенные расчеты пространственного размещения хлорзамещенных третичных спиртовых остатков в объеме тетраэдрической модели фосфита привели к заключению, что пространственные препятствия оказывают главное, определяющее влияние при их получении.

---

## РЕАКЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С КИСЛЫМИ ЭФИРАМИ ФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ

**В. С. Абрамов**

*(Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова)*

Реакция присоединения альдегидов и кетонов к кислым эфирам фосфористой кислоты протекает с необыкновенной легкостью по схеме:

$$(RO)_2P\langle^{O}_{H} + RONa \rightleftharpoons (RO)_2PONa + ROH$$

$$(RO)_2\ddot{P}ONa + \frac{R'}{R''}\!\!>C{=}O \rightarrow (RO)_2\overset{+}{P}(ONa){:}C(O^-)\langle^{R'}_{R''} \rightarrow (RO)_2P(=O){-}C(O^-)\langle^{R'}_{R''} + Na^+ \rightarrow$$

$$\rightarrow (RO)_2P(=O){-}C(R'')(ONa){-}R' + (RO)_2P\langle^{O}_{H} \rightarrow (RO)_2P(=O){-}C(OH)\langle^{R'}_{R''} + (RO)_2PONa$$

и т. д.

Катализаторами реакции служат алкоголяты щелочных металлов или вещества основного характера (триэтиламин и др.). Сразу же получаются эфиры α-оксиалкилфосфиновых кислот с почти количественным выходом.

Во многих случаях реакции присоединения альдегидов и кетонов к диалкилфосфористым кислотам протекают без катализатора при комнатной температуре или при нагревании на водяной бане, а в некоторых случаях даже с разогреванием.

Кислые эфиры фенил(алкил)фосфинистой и, как показано Миллером и др., диалкилфосфинистые кислоты также легко, с катализаторами или без них, реагируют с альдегидами и кетонами. Диалкилфосфористые кислоты вступают в реакции конденсации с тиомочевиной и дают, по предварительным данным, продукт присоединения по связи $>C{=}S$. Диалкилтиофосфори-

стые кислоты присоединяются по карбонильной группе альдегидов и кетонов и дают эфиры α-оксиалкилтиофосфиновых кислот.

Продукты конденсации диалкилфосфористых кислот с альдегидами и кетонами имеют необычные свойства. Связь C—P, обычно весьма прочная в эфирах алкилфосфиновых кислот, в эфирах α-оксиалкилфосфиновых кислот количественно разрывается действием щелочей с образованием исходных продуктов. Расщепление связи C—P можно представить схемой:

$$(RO)_2P(=O)-C(OH)R'R'' + \overset{+}{Na}\overset{-}{O}H \longrightarrow \left[(RO)_2P(-O-Na)-C(O-H)R'R''\right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (RO)_2PONa + R'R''C{=}O + H_2O.$$

При нагревании (разгонке) эфиры α-оксиалкилфосфиновых кислот частично распадаются по связи C—P, что мы объясняем наличием внутри- или межмолекулярной водородной связи. При наличии возможности образования водородной связи с другой группой, конкурирующей с P=O, например, $(RO)_2P(=O)-C(CH_3)(OH)-C(=O)-CH_3$ (OH...O) получаются прочные, перегоняющиеся без разложения эфиры α-оксиалкилфосфиновых кислот.

---

# О РЕАКЦИИ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ В СРЕДАХ С РАЗНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ И ВЛИЯНИЕ НА ВОДОРОДНЫЙ ОБМЕН ЛЬЮИСОВСКИХ КИСЛОТ

**В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова**

*(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)*

С целью дальнейшего исследования вопроса о способности ионов карбония к водородному обмену с кислотами изучены реакции водородного обмена алкилгалогенидов различного строения в средах с разной диэлектрической постоянной (ДП).

Установлено, что третичные алкилгалогениды легко обменивают атомы водорода на дейтерий с муравьиной кислотой (ДП = 58), с соляной и иодистоводородной кислотами (ДП этих кислот $\sim 80$), в то время как во вторичных и первичных алкилгалогенидах водородный обмен не наблюдается.

С дейтероуксусной кислотой (ДП = 6) третичные хлориды не вступают в реакцию водородного обмена, тогда как третичные бромиды вступают в водородный обмен, но со значительно меньшей скоростью, чем с муравьиной кислотой.

Третичные алкилхлориды, не вступающие в реакцию водородного обмена в растворе с дейтероуксусной кислотой, обменивают атомы водорода при добавлении хлоридов координационно-ненасыщенных металлов, например, $FeCl_3$, $FeCl_2$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, причем скорость водородного обмена алкилхлоридов зависит от природы металла.

Сольволитические реакции алкилгалогенидов, которые согласно кинетическим исследованиям осуществляются по мономолекулярному механизму SNI, сопровождаются и водородным обменом. Как и в случаях реакций SNI, водородному обмену алкилгалогенидов способствуют те же факторы, например высокая диэлектрическая постоянная среды, третичное положение атома галогена и пр.

Полученные результаты позволяют предполагать, что водо-

родный обмен алкилгалогенидов в растворах кислот является следствием их диссоциации.

Можно полагать, что метод водородного обмена, наряду с кинетическими методами и методами стереохимической индикации, может оказаться полезным для исследования механизма гетеролитических реакций.

---

# К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА (МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ СИММЕТРИЗАЦИИ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АММИАКА)

**О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Р. Е. Мардалейшвили**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

С целью проверки предположения, что в случае электрофильного замещения у насыщенного атома углерода сохранение конфигурации будет иметь место при механизме $S_{E1}$, а обращение — при механизме $S_{E2}$, было предпринято изучение кинетики реакции симметризации ртутноорганических солей под действием аммиака. Изучение проводилось на серии эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты. В качестве модельной была выбрана реакция симметризации соответствующего этилового эфира.

Изучен порядок реакции как по исходному ртутноорганическому веществу, так и по второму компоненту — аммиаку. В обоих случаях было найдено, что реакция имеет второй порядок. Показано, что начальная скорость реакции линейно зависит от квадрата исходной концентрации аммиака и что не только скорость, но и глубина реакции зависят от концентрации аммиака. Этот результат объясняется обратимостью изучаемой реакции.

С целью исследования равновесия реакции было изучено влияние добавок симметричного продукта, образующегося в ходе реакции, на скорость процесса. Получена линейная зависимость скорости реакции от концентрации добавки.

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что изученная реакция симметризации является двухстадийным процессом. Первая стадия приводит к образованию симметричного ртутноорганического соединения и бромной ртути, вторая стадия состоит в связывании бромной ртути аммиаком, что сдвигает равновесие реакции вправо.

Реакция симметризации была осуществлена при помощи дифенилртути, которая оказалась прекрасным симметризующим агентом. Механизм этого процесса, на наш взгляд, аналогичен механизму симметризации под действием аммиака.

Изучение влияния стерических и полярных факторов, зависящих от строения ртутноорганических солей, на скорость реакции симметризации велось на эфирах типа:

$C_6H_5CH(HgBr)COOR$ и $XC_6H_4CH(HgBr)COOC_2H_5$, где $R = CH_3$, $C_2H_5$, *изо*-$C_3H_7$, *трет.* $C_4H_9$, $C_9H_{19}$, $C_{10}H_{19}$ и X-Br $CH_3$.

Скорость реакции, в зависимости от характера заместителя, падает в ряду

$CH_3 > C_2H_5 >$ *изо*-$C_3H_7 > C_9H_{19} > C_{10}H_{19} >$ *трет.* $C_4H_9$.

В случае этиловых эфиров, замещенных α-броммеркурфенилуксусной кислотой, скорость реакции падает в ряду $Br > H > CH_3$.

Изучено влияние на реакцию симметризации добавок различных полярных веществ. Все добавки заметно ускоряют процесс симметризации. Аналогичное изучение зависимости скорости реакции от добавок полярных агентов было проведено в инертном растворителе, бензоле, в котором это влияние проявляется более явно, чем в хлороформе.

---

# СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ХЛОРИДОВ БОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, А. Н. Блохина, Т. К. Козминская, Т. В. Кострома, Н. С. Федоров, Т. А. Щеголева**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Установлено, что эфиры борорганических кислот реагируют с пятихлористым фосфором, обменивая алкоксильные группы на атомы хлора. Реакция является общим простым способом получения хлоридов борорганических соединений. Из эфиров дизамещенных борных кислот этим методом могут быть получены как симметричные, так и несимметричные диалкил- и диарилборхлориды, а также алкиларилборхлориды. Эфиры монозамещенных борных кислот образуют в зависимости от соотношения реагентов или эфиры алкил(арил)хлорборных кислот или алкил(арил)бордихлориды.

Исследованы химические свойства различных классов хлоридов борорганических соединений — реакции с водой, спиртами, органическими кислотами и ангидридами, аммиаком, аминами.

Превращения хлоридов борорганических соединений протекают через стадию образования промежуточных комплексных соединений и часто сопровождаются процессами симметризации. Исследование реакционной способности хлоридов привело к получению различных новых видов борорганических соединений.

При гидролизе алкилфенилборхлоридов в зависимости от различных направлений распада промежуточных комплексов с водой, определяемых природой алкильных групп, образуются алкилфенилборные или алкилборные кислоты или смесь тех и других.

Диарилборхлориды при гидролизе образуют дифенилборные или диарилборениевые кислоты.

При действии уксусной кислоты диарилборхлориды превращаются в арилпироборноуксусные ангидриды, а с уксусным ангидридом образуют диарилборноуксусные ангидриды.

С первичными аминами диарилборхлориды образуют комплексные соединения, которые с большей или меньшей легкостью, зависящей от природы алкильной группы в амине, превращаются в N-замещенные диарилборамины.

Действием реактивов Гриньяра на диарилборхлориды можно получить бортриарилы, в том числе полностью несимметричные.

Алкилбордихлориды и арилбордихлориды ведут себя различно по отношению к первичным жирным и ароматическим аминам. С первыми они образуют смесь N-замещенных алкил(арил)бордиаминов и гексазамещенных боразолов, со вторыми — только N-замещенные алкил(арил)бордиаминов.

При действии аммиака дихлориды жирного и ароматического ряда превращаются соответственно в В-триалкилборазолы и В-триарилборазолы.

Смешанные эфиры алкил(арил)борных кислот, образующиеся при действии спиртов на эфиры алкил(арил)хлорборных кислот, неустойчивы и симметризуются в эфиры с одинаковыми радикалами.

При действии органических кислот эфиры алкил(арил)-хлорборных кислот превращаются в смесь эфиров алкил(арил)борных кислот и алкил(арил)пироборноуксусные ангидриды.

Эфиры алкилхлорборных кислот превращаются при действии аминов в смесь эфиров алкилборных кислот и N-замещенных алкилбордиаминов.

Эфиры арилхлорборных кислот образуют с аминами эфиры N-замещенных ариламиноборных кислот, которые при нагревании могут быть превращены в гексазамещенные боразолы и эфиры арилборных кислот.

При действии аммиака эфиры арилхлорборных кислот превращаются в В-триарилборазолы и эфиры арилборных кислот.

С реактивами Гриньяра хлорэфиры ароматического ряда дают эфиры диарилборных кислот.

---

27 Заказ № 1012

# ДЕЙСТВИЕ АЦЕТАТА РТУТИ НА «МОСТИКОВЫЕ» БИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ТРЕХЧЛЕННЫЙ ЦИКЛ

**В. Н. Костин, Р. Я. Левина**

*(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)*

Как было показано нами ранее, циклопропановые углеводороды присоединяют ацетат ртути в водном или спиртовом растворе, образуя γ-меркурированные спирты и их эфиры, например:

$$(CH_3)_2C\overset{CH_2}{\longleftrightarrow}CH{-}CH_3 \xrightarrow[ROH]{Hg(OCOCH_3)_2} (CH_3)_2\underset{OH}{C}{-}\underset{CH_3}{CH}{-}\underset{HgOCOCH_3}{CH_2}$$

Было установлено, что расщепление трехчленного цикла происходит между наиболее замещенным и незамещенным атомами углерода.

В настоящей работе мы показали, что бициклические углеводороды, один из циклов которых является трехчленным,

I II III

также легко вступают в реакцию с ацетатом ртути (в водном растворе), образуя меркурацетаты; последние под действием галоидных и других солей калия превращаются в кристаллические ртутноорганические соединения, которые могут быть использованы для идентификации бициклоалканов указанного строения.

0,1,4-Бициклогептан (норкаран) превращается под действием ацетата ртути в ртутноорганическое соединение ряда

циклогексана (транс-изомер метилциклогексанола-2, меркурированного по группе $CH_3$):

$$\xrightarrow[HOH]{Hg(OCOCH_3)_2} \quad \text{(OH, } CH_2HgOCOCH_3\text{)} \quad \xrightarrow{KX} \quad \text{(OH, } CH_2HgX\text{)}$$

По тому же месту расщепляется трехчленное кольцо в 0,1,3-бициклогексане и его гомологах с образованием меркурированных в боковой цепи циклопентанолов:

$$\xrightarrow[HOH]{Hg(OCOCH_3)_2} \quad \text{(R, OH, } CH_2HgOCOCH_3\text{, R')} \quad \xrightarrow{KX} \quad \text{(R, OH, } CH_2HgX\text{, R')}$$

где $R = R' = H$ или $CH_3$

В 0,1,2-бициклопентане, в отличие от упомянутых выше бициклических углеводородов, трехчленный цикл под действием ацетата ртути расщепляется по мостиковой связи С—С и образуется γ-меркурированный спирт ряда циклопентана с меркургруппой цикле:

$$\xrightarrow[HOH]{Hg(OCOCH_3)_2} \quad \text{(OH, } HgOCOCH_3\text{)} \quad \xrightarrow{KX} \quad \text{(OH, HgX)}$$

Строение образующихся меркурированных спиртов (следовательно, и место расщепления трехчленного цикла в исследованных бициклоалканах) определялось восстановлением этих ртутноорганических соединений (заменой ртутного остатка на водород) и идентификацией образующихся циклоалканолов.

---

# РЕАКЦИЯ БОРТРИАЛКИЛОВ С СЕРОЙ

**Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов**

*(Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Установлено, что бортриалкилы реагируют с серой при нагревании, образуя эфиры диалкилтиоборных кислот $R_2BSR$.

Последние обладают высокой реакционной способностью. При гидролизе они превращаются в диалкилборные кислоты, при действии спиртов образуют эфиры диалкилборных кислот. Особенно ценной является их способность реагировать при нагревании с соединениями, содержащими аминогруппы. С первичными и вторичными аминами жирного и ароматического ряда они образуют N-замещенные диалкилборамины, с диаминами (этилендиамин, гексаметилендиамин) — соединения с двумя диалкилборными группировками в молекуле. Тиоэфиры реагируют также с гидразином и его производными.

---

## СОДЕРЖАНИЕ

Редакторы Оргкомитета VIII Менделеевского съезда
*М. И. Мительман и Б. И. Хомутов*

Подп. к печати 29/XI 1958 г. Формат бум. $60\times92^1/_{16}$.
Печ. л. 27. Уч.-издат. л. 20. Тираж 3000 экз.
Тип. зак. 1012. Т-11978

*Бесплатно*

Издательство Академии наук СССР
Москва Б-64, Подсосенский пер., 21

2-я типография Издательства АН СССР
Москва Г-99, Шубинский пер., 10

82

## ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

| Страница | Стро- | Напечатано | Должно быть |
|---|---|---|---|
| 77 | 2 сн. | $R{-}CH{=}CHlg{-}CH{\equiv}CH_2$ | $R{-}CH{=}CHlg{-}CH{=}CH_2$ |
| 139 | 2 св. | $H_3O$ | $H_3C$ |
| 153 | 4 св. | А. А. Клебанский | А. Л. Клебаиский |
| 181 | 3 св. | 4-метоксидиоксала-нов 1,3 | 4-метоксидиоксолоиов-1,3 |
| 194 | 3 св. | и аддуктов | из аддуктов |
| 202 | 12 св. | амины | алкеиы |
| 280 | 14 св. | $HC_4H_9NH_2$ | и.$C_4H_9NH_2$ |
| 325 | 13 св. | МЭП и МВП | МЭП в МВП |
| 341 | 3 св. | $\underleftarrow{_4Cl + CH_2O}$ | $\underleftarrow{NH_4Cl + CH_2O}$ |
| 360 | 3 сн. | $H{\cdot}C_4H_9$ | н.$C_4H_9$ |
| 415 | 8 св. | $C_6H_9CH\,(HgBr)\,COOR$ | $C_6H_5CH\,(HgBr)\,COOR$ |

Заказ № 1012

oy 8p. Soken.

14461